

Herrmann, Michael

Disbui. Frankfurt a/Main

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0009

$CeCu_2Si_2$
**Züchtung von Einkristallen
zur Untersuchung
von Schwere Fermionen-Systemen**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Michael Herrmann
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

1988

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Universität Frankfurt am Main.

Dekan: Prof. Dr. K. Bethge

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. B. Lüthi

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. F. Granzer

Tag der Promotion: 5.7.88

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Kristallzüchtung—Ausgewählte Grundlagen	13
2.1	Kristallwachstum	13
2.1.1	Keimbildung	13
2.1.2	Wachstumsmodelle	14
2.1.3	Wachstumsinstabilitäten	15
2.2	Schmelzzüchtungsverfahren	17
2.2.1	Gerichtetes Erstarren — Das Bridgman-Verfahren	19
2.2.2	Kristallziehen — Das Czochralski - Verfahren	20
2.2.3	Tiegelfreie Methoden — Die Schwebeschmelztechnik . . .	21
2.3	Phasendiagramme	25
2.3.1	Grundtypen binärer Phasendiagramme	25
2.3.2	Ternäre Phasendiagramme	30
2.4	Wärmetransportmechanismen	31
2.4.1	Wärmestrahlung	31
2.4.2	Wärmeleitung	31
2.4.3	Konvektion	32
2.4.4	Ein illustratives Beispiel	33
3	Charakterisierungsmethoden	35
3.1	Optische Mikroskopie	36
3.2	Laue-Technik	36
3.3	Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosonde	38

3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	40
3.5	Ultraschall-Mikroskopie	41
4	Bedingungen für die Züchtung von $CeCu_2Si_2$	43
4.1	Eigenschaften von $CeCu_2Si_2$	43
4.1.1	Physikalische Daten	43
4.1.2	Das Phasendiagramm Ce—Cu—Si	45
4.2	Wahl des Tiegels	48
4.2.1	Werkstoffprobleme	48
4.2.2	Der Schwebeschmelztiegel	51
4.3	Schmelzzusammensetzung und Wachstumsgeschwindigkeit	53
4.3.1	Einwaage beim Bridgmanverfahren	53
4.3.2	Einwaage beim Czochralskiverfahren	54
4.3.3	Festlegung der Wachstumsgeschwindigkeit	56
4.4	Reduzierung der Verdampfungsverluste	57
4.4.1	Der Kamineffekt	60
4.4.2	Das Mehrkammersystem	60
4.5	Beeinflußung der Keimauslese	61
4.5.1	Schraubenzieherförmiger Keim	61
4.5.2	Geschlitzter Keim	62
4.5.3	Keim aus $CeCu_2Si_2$	64
5	Der experimentelle Aufbau	65
5.1	„Konservative“ Methoden	65
5.2	Der nicht regelbare Nachheizer	68
5.3	Der regelbare Nachheizer	71
5.3.1	Der Mantelheizer	73
5.3.2	Der Stirnflächenheizer	75
6	Erkenntnisse für die Kristallzüchtung	80
6.1	$CeCu_2Si_2$	80
6.1.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	80

6.1.2	Beiträge zum „neuen“ Phasendiagramm Ce-Cu-Si in der Umgebung von $CeCu_2Si_2$	81
6.2	Die Schwebeschmelztechnik	86
6.2.1	Möglichkeiten und Grenzen des Schwebeschmelzverfahrens	86
6.2.2	Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten durch die Nach- heizertechnik	91
7	Beiträge ausgewählter Einkristalluntersuchungen zum Verständ- nis der Physik der Schweren Fermionen	93
7.1	Intermetallische Systeme mit Seltenen Erden	93
7.1.1	Der Ein-Ionen-Kondoeffekt	94
7.1.2	Die Kondogitter	96
7.1.3	Schwere Fermionen	96
7.1.4	Theoretische Ansätze	99
7.2	Untersuchungen an $CeCu_2Si_2$ – Einkristallen	102
7.2.1	Elektrische und magnetische Eigenschaften	102
7.2.2	Elektronenspinresonanz	104
7.2.3	Elastische Konstanten und Ultraschalldämpfung	106
8	Zusammenfassung	108
	Literaturverzeichnis	110
	Danksagung	115



Abbildungsverzeichnis

2.1	Wachstumsfront bei zellularem bzw. lamellenartigen Wachstum [Wilke 73]	16
2.2	Zur konstitutionellen Unterkühlung [Wilke 73]	16
2.3	Hauptkategorien gängiger Züchtungsverfahren [Pamp 80]	18
2.4	Zur Keimauslese bei der Bridgmantechnik [Pamp 80]	19
2.5	Zur Czochralski-Technik [Wilke 73]	20
2.6	Zur Dünnhals-Technik [Pamp 80]	21
2.7	Zum Zonenschmelzen [Wilke 73]	22
2.8	Zum Verneuil-Verfahren [Wilke 73]	22
2.9	Der Hukin'sche Tiegel	23
2.10	Systeme mit lückenloser Mischbarkeit im flüssigen und im festen Zustand [Rose 79]	26
2.11	System mit Eutektikum [Rose 79]	27
2.12	System mit beschränkter Löslichkeit [Rose 79]	28
2.13	System mit Peritektikum [Rose 79]	28
2.14	Kongruentes (links) und inkongruentes (rechts) Schmelzverhalten [Rose 79]	29
2.15	Schema eines ternären Phasendiagramms [Wilke 73]	30
2.16	Annahmen zur Wärmestrahlung(links) und Wärmeleitung(rechts)	33
2.17	Wärmeströme durch Strahlung (●) und Leitung (○)	34
3.1	Zur Laue-Technik [Weiß 79]	36
3.2	Zur Bragg'schen Reflexionsbedingung [Weiß 79] (siehe Gleichung 3.1)	37
3.3	Aufbau des Rasterelektronenmikroskops AMR 1200 (schematisch)	39

3.4	Strahlengang im Diffraktometers D 500	41
4.1	Strukturbild von $CeCu_2Si_2$	44
4.2	Phasendiagramm Ce—Cu [Moff 84]	46
4.3	Phasendiagramm Ce—Si [Moff 84]	46
4.4	Phasendiagramm Cu—Si [Hans 58]	47
4.5	Ternäre Phasendiagramme nach [Bodak 74, Braun 85]	47
4.6	Wolframkeim vor und nach dem Kontakt mit $CeCu_2Si_2$ (Keim- konstruktion nach [Matei 77])	49
4.7	Al_2O_3 -Tiegel im Schnittbild	50
4.8	Schichtenwachstum bei $CeCu_2Ge_2$	55
4.9	Cu-Ausscheidungen in $CeCu_2Ge_2$, rasterelektronenmikroskopi- sche Aufnahme (links), Cu-Verteilung (Mikrosonde) (rechts) . .	55
4.10	Kristallkörner ohne lamellenförmige Strukturen im Lichtmikroskop	57
4.11	Diffraktometermessung für Schmelzeinwaagen mit 2% (links) und 4% Cu-Überschuß (rechts)	58
4.12	Diffraktometermessungen für Wachstumsgeschwindigkeiten 3mm/h (links) und 6mm/h (rechts)	59
4.13	Verschiedene Kristallkörner im Ultraschallbild	62
4.14	Laue-Diagramme [001],[100],[110] (links) und dazugehörige Be- rechnungen (rechts)	63
5.1	Aufbau für Anwendung der Bridgmantechnik	66
5.2	$CeCu_2Si_2$ mit streifenförmigen Cu-reichen (rechts unten), Ce- armen (links unten) Fremdphasen und Si-Ausscheidungen (rechts oben)	67
5.3	Aufbau mit nicht regelbarem Nachheizer	69
5.4	Züchtung von $CeCu_2Si_2$ aus dem Schwebeschmelztiegel mit nicht regelbarem Nachheizer (induktiv aufgeheizter Wolframring) . .	70
5.5	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Gra- phit (links)[Schu 74] und von Glaskohle (rechts)[Sigri 87]	72
5.6	Größenvergleich verschiedener Heizelemente aus Graphit (links) und Glaskohle (rechts)	74

5.7	Aufbau mit dem regelbarem Mantelheizer	75
5.8	Mantelheizer bei ca. 1600°C	76
5.9	Stempelelektrode zum Erodieren der Leiterbahnen	77
5.10	Aufbau mit Stirnflächenheizer	77
5.11	Züchtung von CeCu_2Si_2 durch die Aussparung des Stirnflächen- heizers	78
6.1	Bezüglich Ce und Si isotonischer Schnitt durch das „neue“ Pha- sendiagramm Ce—Cu—Si im Temperaturbereich um 1500°C . .	83
6.2	Übergangstemperatur als Funktion der Cu-Konzentration [Rauch 86]	84
6.3	Fortsetzung des Phasendiagramm zu tieferen Temperaturen bis 1000°C (schematisch !)	85
6.4	Stabilitätsdiagramm (Schmelzpunkt vs. Dichte)	87
6.5	Schwebende Kugel über einer stromdurchflossenen Spulenwindung	89
7.1	Eigenschaften von Kondosystemen [White 83]	94
7.2	Stärke der RKKY- vs. Kondo-Wechselwirkung [Bran 84]	95
7.3	Energiespektrum für das 2-Elektronenproblem [Fulde 87]	101
7.4	Energiespektrum für das 2-Elektronenproblem mit $U \rightarrow \infty$ [Fulde 87]	101
7.5	Energiespektrum für ein 3-Elektronensystem [Fulde 86]	101
7.6	Oberes kritisches Feld in Abhängigkeit der Temperatur für zwei kristallographische Orientierungen eines CeCu_2Si_2 -Einkristalles, gezüchtet aus einer Schmelze mit 30% Cu-Überschuß [Rauch 86]	104
7.7	Gd-Resonanzlinie [Schl 88]	105
7.8	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite [Schl 88]	105
7.9	Ultraschallechos in CeCu_2Si_2 , gemessen mit einer Kurzpuls-Echo- Methode [Bömk 86, Kim 88]	107

Tabellenverzeichnis

2.1	Vor- und Nachteile gängiger Schmelzzüchtungsverfahren	24
4.1	Eigenschaften von $CeCu_2Si_2$	45
6.1	Stabilitätskriterium $\frac{T^4 \cdot \sigma}{\rho}$	90
6.2	Oberflächenspannung und Viskosität verschiedener Metalle am Schmelzpunkt	91
7.1	Eigenschaften einiger Schwere-Fermionen-Systeme	98

Kapitel 1

Einleitung

CeCu₂Si₂ aus der Sicht des Physikers

Intermetallische Systeme, die Elemente der Seltenen Erden enthalten, sind schon lange Zeit Objekt zahlreicher Untersuchungen. Von speziellem Interesse sind solche Substanzen, die besondere physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel zwischenvalentes Verhalten oder den Kondoeffekt zeigen.

Besondere Aufmerksamkeit erweckte die Publikation von Steglich 1979 [Steg 79], in der das Auftreten von Supraleitung in der Substanz *CeCu₂Si₂* nachgewiesen wurde. Dies war deshalb so ungewöhnlich, da bekannt war, daß in anderen Substanzen bereits geringste Spuren des paramagnetischen Ce die Supraleitung zerstören. Von Anfang an stand deshalb die Frage nach der Art der Supraleitung im Vordergrund der Diskussionen, weil viele physikalische Eigenschaften sich nicht gemäß der BCS-Theorie verhielten und außerdem eine starke Probenabhängigkeit zu beobachten war. Nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung 1986 an oxydischen Keramiken durch Bednorz und Müller [Bedn 86] können jetzt viele Untersuchungsmethoden zur Beantwortung der gleichen Fragestellung übertragen werden.

Außer der Supraleitung zeigt *CeCu₂Si₂* eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft. Dies ist die Größe des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme ($\gamma \sim 1000 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$, zum Vergleich $\gamma_{\text{Cu}} = 0,7 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$), der mit einer großen effektiven Masse verbunden ist. Auch die magnetische Suszeptibilität ist bei tiefen

Temperaturen gegenüber der gewöhnlicher Metalle um 1-2 Größenordnungen erhöht. Dieses Verhalten läßt sich mit der Landau-Theorie der Fermiflüssigkeiten als ein System wechselwirkungsfreier Quasiteilchen, den *Schweren Fermionen*, beschreiben. Seit 1984 hat es sich auf Vorschlag Stewarts [Stew 84] eingebürgert, Materialien mit $\gamma \geq 400 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$ als *Schwere-Fermionen-Systeme* zu bezeichnen.

***CeCu₂Si₂* aus der Sicht des Kristallzüchters**

Die Kristallzüchtung von intermetallischen Systemen mit Seltenen Erden ist wegen der Reaktivität dieser Elementgruppe, insbesondere Ce, mit herkömmlichen Tiegelmaterien problematisch. Deshalb kommen im Prinzip nur tiegelfreie Züchtungsverfahren in Frage. Bewährt hat sich im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1400°C die Züchtung nach Czochralski aus dem Schwebeschmelztiegel, dessen Entwicklung auf Hukin zurückgeht [Hukin 72]. Beispiele sind die erfolgreiche Einkristallzüchtung von *CePd₃* [Takke 80] und *La₃Co₂Sn₇* [Herr 81].

Nimmt man in Kauf, daß im Kristall Tiegelmaterien als Verunreinigung gelöst ist, so ist unter Umständen auch eine Züchtung aus Wolfram- oder Tantaliegeln möglich. So wurden zum Beispiel *CeSn₃* [Takke 82] oder *CeNi* und *CePd* [Bömk 88] erfolgreich aus Wolframtiegeln gezogen, während *YbAl₃* [Raut 85] oder *CePb₃*, *YbPb₃* und *YbIn₃* [Nikl 88] aus Tantaliegeln gezüchtet werden können. Da bekannt ist, daß bereits geringste Verunreinigungen die physikalischen Eigenschaften eines Systems drastisch ändern können (wie zum Beispiel der Zusatz von Kohlenstoff im Eisen), ist davon auszugehen, daß eine Züchtung von *CeCu₂Si₂* aus Tiegeln herkömmlicher Materialien nur möglich ist, wenn ausgeschlossen wird, daß sich Tiegelmaterien in nennenswertem Umfang im Kristall löst und damit zum Beispiel gerade die supraleitenden Eigenschaften nachhaltig ändert.

Leider lassen sich nicht alle Substanzen, die Seltene Erden beinhalten, aus dem Schwebeschmelztiegel züchten. So kann es dazu kommen, daß manche Substanzen im geschmolzenen Zustand durch die Schlitze des Tiegels auslaufen,

während andere Materialien mit Schmelztemperaturen oberhalb von 1400°C instabil schweben können und nach geraumer Zeit den Tiegel kontaktieren. Nur in wenigen Fällen ($\text{HfV}_2, \text{YPd}_3$) ist hier eine erfolgreiche Züchtung nach Czochralski möglich [Lüthi 86, Nikl pM].

CeCu_2Si_2 gehört mit einem Schmelzpunkt von 1550°C zu den Materialien, bei denen es nicht gelingt, eine stabil und vibrationsfrei schwebende Schmelze zu erzielen. Desweiteren ist zu berücksichtigen, daß der hohe Dampfdruck von Kupfer am Schmelzpunkt der Verbindung $p_{\text{Cu}} = 0,5\text{mbar}$ zu ständigen Stöchiometrieänderungen bei Arbeiten in einem nicht geschlossenen System führt. Die Hauptschwierigkeit ist aber, daß das Phasendiagramm Ce—Cu—Si nur wenig bekannt ist und in der Nähe des Schmelzpunktes noch überhaupt nicht untersucht wurde.

Zielsetzung dieser Arbeit

In dieser Arbeit soll versucht werden, trotz der im letzten Absatz aufgeführten Probleme, Einkristalle von CeCu_2Si_2 herzustellen. Für bestimmte physikalische Experimente sind Kristalle in mm^3 -Größe erforderlich, die auch eine hohe kristallographische Perfektion aufweisen müssen.

An diesen Einkristallen sollen dann Untersuchungen vorgenommen werden, die einen Beitrag zum Verständnis der Physik der Schweren Fermionen liefern, insbesondere ist der Mechanismus der Supraleitung zu klären (Kap.7).

Alle erfolgreichen Züchtungsversuche können dazu beitragen, ein Phasendiagramm des Systems Ce—Cu—Si in der Umgebung der Stöchiometrie 1 : 2 : 2 und bei einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes von CeCu_2Si_2 aufzustellen (Kap.6).

Die Einsatzmöglichkeiten des Schwebeschmelztiegels sollen systematisch untersucht werden, um eine Verwendung im Temperaturbereich oberhalb von 1400°C zu erkunden (Kap. 6).

Zuerst erfolgt eine Darstellung ausgewählter Grundlagen der Kristallzüchtung und eine Auflistung der zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden (Kap.1 und 2). Die gleiche – in der Literatur oft übliche – Einteilung

(Züchtung—Charakterisierung) wird für den experimentellen Teil dieser Arbeit *nicht* übernommen. Da die Charakterisierungsmethoden Hilfsinstrumente für die Durchführung einer erfolgreichen Kristallzüchtung sind, wird vielmehr nach den Züchtungsbedingungen untergliedert, die mit Hilfe der verschiedenen Analysemethoden bestimmt werden.

Die Darstellung des experimentellen Aufbaus ist eigentlich ein Unterkapitel zu 4.2.2 *Der Schwebeschmelztiigel*. Wegen seiner Bedeutung und seines Umfangs erfolgt die Beschreibung des Aufbaus aber in einem eigenen Kapitel (Kap. 5).

Kapitel 2

Kristallzüchtung—Ausgewählte Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundbausteine aus dem Bereich der Kristallzüchtung gelegt werden, die zum Verständnis der Arbeit unbedingt erforderlich sind. In Folge der umfangreichen Literatur, die über dieses Themengebiet existiert, kann nur ein kleiner Ausschnitt dargestellt werden. Somit wird bereits sehr rasch auf die Dinge eingegangen, die für die Arbeit von besonderem Interesse sind.

2.1 Kristallwachstum

2.1.1 Keimbildung

Kristalle werden durch Umordnung der Bausteine (Atome, Moleküle, Ionen) eines beliebigen Aggregatzustandes in eine feste dreidimensionale periodische Anordnung gebildet. Die Kristallisation ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Dies impliziert, daß für das Kristallwachstum die Bildung eines Keims eine notwendige Voraussetzung ist. Bei Abwesenheit von Keimen wird die Kristallisation verzögert, es tritt Unterkühlung in Schmelzen oder Übersättigungen in Gasen oder Lösungen auf. Wird die Keimbildung ganz umgangen, erstarrt zum Beispiel eine Schmelze in amorpher Form (Gläser).

Die Unterkühlung einer Schmelze ist erforderlich, weil der Keimkristall erst ab einer kritischen Größe weiter wächst. Eine Erklärung hierfür wird in Kap. 2.1.2 gegeben. Für das Kristallwachstum sind also Nichtgleichgewichtsbedingungen nötig.

Agglomerieren mehrere Teilchen der zu kristallisierenden Substanz, spricht man von homogener Keimbildung oder primärer Eigenkeimbildung. Lagern sich die Teilchen an fremde Teilchen (zum Beispiel Verunreinigungen) oder die Gefäßwand (Tiegel) an, bezeichnet man diese Art der Keimbildung als heterogen.

2.1.2 Wachstumsmodelle

Die Theorie des Kristallwachstums geht davon aus, daß einzelne Atome an das bereits bestehende Kristallgitter angelagert werden. Für die auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen ist die Bindungsenergie unterschiedlich, sie hängt von der Zahl der nächsten Nachbarn ab. Bevorzugter Platz ist ein einzelnes fehlendes Teilchen in einer Netzebene (Loch). Alle Vorgänge sind dynamisch. Ein Teilchen kann seinen Platz nach dem Auftreffen auch wieder verlassen oder sich auf der Oberfläche diffusiv bewegen. Je nach den äußeren Bedingungen wächst oder zerfällt der Kristall, oder es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Damit läßt sich auch das Vorhandensein einer kritischen Keimgröße erklären. Für zu kleine Aggregate ist die Auftrefferate kleiner als die Verlustrate.

Die molekularkinetische Betrachtungsweise unterscheidet zwei Wachstumsarten. Bei einer atomar glatten fehlerfreien Kristallfläche erfolgt das Wachstum netzebenenweise. Für jede Netzebene muß ein neuer Netzebenenkeim gebildet werden, dessen Bildungsrate die Wachstumsgeschwindigkeit im wesentlichen bestimmt. Für eine raue Kristalloberfläche existiert ein solches Keimbildungsproblem nicht, da immer eine genügend große Zahl freier Gitterplätze zur Verfügung steht. Diese Form der Wachstumsfront wird von Stoffen mit kleiner Schmelzentropie gebildet, wozu hauptsächlich Metalle gehören.

Bestimmungen der Wachstumsgeschwindigkeit haben aber wesentlich höhere Werte ergeben, als sich mit den geschilderten Modellen erhalten lassen.

Man hat erkannt, daß hierfür im wesentlichen Gitterfehler verantwortlich sind. Das Wachstum erfolgt an Stufen, die auf der sonst glatten Fläche vorhanden sind. Diese wachsen sich nicht aus, sondern reproduzieren sich selbst. Damit entfällt die fortlaufende Bildung eines Netzebenenkeims. Mit dem Modell des Spiralwachstums zum Beispiel lassen sich die beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten gut erklären.

2.1.3 Wachstumsinstabilitäten

Bei der morphologischen Untersuchung des Kristallwachstums stellt man fest, daß die Oberfläche eines Kristalls nicht die Gestalt einer Kugel — die mit der kleinsten Oberfläche — aufweist, sondern die Gestalt eines Polyeders, wobei dieser aus Flächen gebildet wird, die die relativ kleinsten Oberflächenenergien besitzen. Im Laufe des Wachstums setzen sich dann die Flächen durch, deren Wachstumsgeschwindigkeit die geringste ist.

Ein Wachstum in Tiegeln oder anderen Zwangsformen kann aber dazu führen, daß die äußere Form des Kristalls der Berandung folgt oder der entsprechenden Isothermen. Treten neben gerundeten Formen auch glatte Kristallflächen auf, spricht man von Facettenbildung.

Die Wachstumsfront hat im Idealfall eine schwach konvexe Krümmung. Unterschreitet das Verhältnis des Temperaturgradienten vor der Wachstumsfront zur Wachstumsgeschwindigkeit einen systemabhängigen Wert (siehe Gleichung 2.1), wird die glatte Fläche instabil, und es setzt zellulares oder lamellenartiges Wachstum ein, das wiederum bei weiterer Reduzierung dieses Verhältnisses in dendritisches Wachstum umschlägt. Mit solchen Wachstumsinstabilitäten ist vor allem beim Vorhandensein von Verunreinigungen und bei der Einkristallzüchtung von Legierungen zu rechnen. Zellulare oder lamellenförmige Strukturen sind bei der Züchtung gut zu beobachten, wenn man den Kristall schnell von der Restschmelze abtrennt (abschleudert). So sind zum Beispiel beim lamellenförmigen Wachstum terrassen- oder schuppenförmige Feinstrukturen zu beobachten, wobei die Dicke der Schichtpakete die Gitterkonstante um Größenordnungen übersteigt. Die Verunreinigungen werden zwischen den

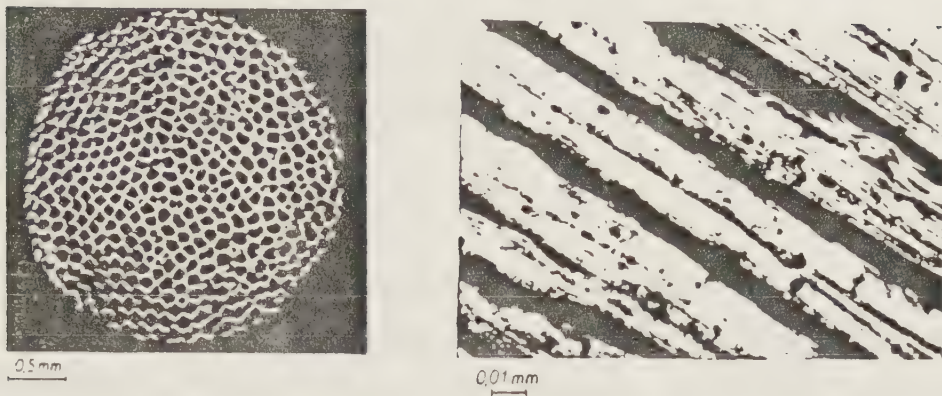


Abbildung 2.1: Wachstumsfront bei zellularem bzw. lamellenartigen Wachstum [Wilke 73]

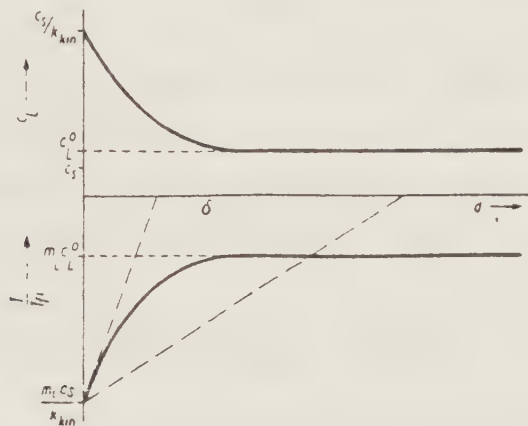


Abbildung 2.2: Zur konstitutionellen Unterkühlung [Wilke 73]

Schichten ausgeschieden. Abb. 2.1 zeigt die prinzipielle Gestalt der Wachstumsfront bei zellularem bzw. lamellenförmigen Wachstum.

Eine Erklärung hierfür liefert die Erscheinung der konstitutionellen Unterkühlung. Vor der Wachstumsfront befindet sich eine Grenzschicht der Dicke δ , in der die gelöste Komponente (Verunreinigung) angereichert ist. Dadurch wird für bestimmte Systeme die Erstarrungstemperatur erniedrigt. Je nach Temperaturgradient in der Schmelze vor der Wachstumsfront kann die Temperatur der Schmelze, die an der Wachstumsfront gleich der Erstarrungstemperatur ist, vollständig oberhalb oder teilweise unterhalb der Kurve für die Erstarrungstemperatur verlaufen. Dabei spricht man im letzten Fall von konstitutioneller Unterkühlung (siehe Abb. 2.2).

Der Grenzwert des erwähnten Verhältnisses von Temperaturgradient zu Wachstumsgeschwindigkeit ergibt sich zu:

$$\frac{\frac{\Delta T}{\Delta x}}{v} = \frac{m \cdot c \cdot (1 - k)}{k \cdot D} \quad (2.1)$$

m ist die Steigung der Liquiduskurve, c die Verunreinigungskonzentration in der festen Phase, D die Diffusionskonstante und k der Verteilungskoeffizient. Der Verteilungskoeffizient wird durch das Verhältnis des molaren Anteils der Verunreinigung im Kristall c_S und in der Schmelze c_L definiert:

$$k = \frac{c_S}{c_L} \quad (2.2)$$

Ist dieses Verhältnis $k < 1$ kann konstitutionelle Unterkühlung auftreten. Abschätzungen [Wilke 73] ergeben, daß bereits bei Verunreinigungsgehalten $> 0,5 \text{ Atom} - \%$ konstitutionelle Unterkühlung auftreten kann. Angaben über Temperaturgradient und Wachstumsgeschwindigkeit werden keine gemacht.

2.2 Schmelzzüchtungsverfahren

Die Kristallzüchtung bedarf einer sehr sorgfältigen Kontrolle der Phasenumwandlung in den einkristallinen Zustand. Anhand der Art dieses Phasenübergangs lassen sich die einzelnen Kristallzüchtungstechniken klassifizieren:

- fest $\rightarrow$ fest
- gasförmig $\rightarrow$ fest
- flüssig $\rightarrow$ fest
- gelöst $\rightarrow$ fest

Abb. 2.3 zeigt diese 4 Hauptkategorien unterteilt in die gängigen Verfahrenstechniken.

Für die Kristallzüchtung von intermetallischen Verbindungen mit Seltenen Erden ist eine erfolgversprechende Methode die Züchtung aus der Schmelze. Mit dieser Technik können Einkristalle unter günstigen Voraussetzungen relativ groß

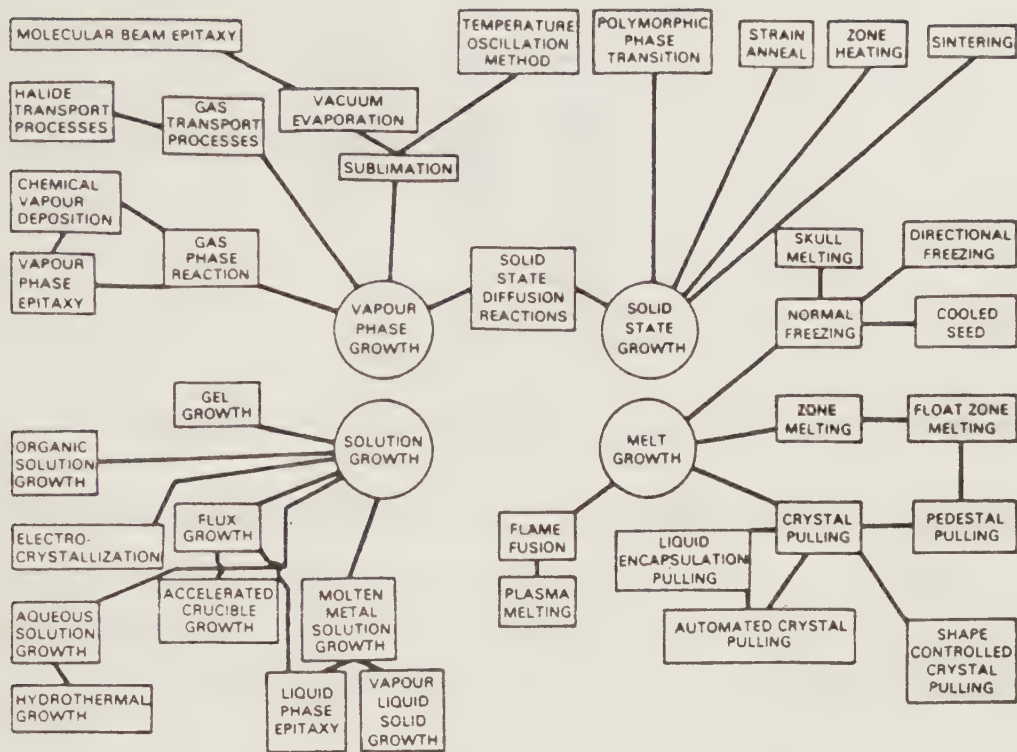


Abbildung 2.3: Hauptkategorien gängiger Züchtungsverfahren [Pamp 80]

(im cm-Bereich) in recht kurzer Zeit (Stunden bis Tage) hergestellt werden. Wie aus Abb. 2.3 ersichtlich, lassen sich die Schmelzzüchtungsmethoden noch weiter unterteilen:

- gerichtetes Erstarren,
- Kristallziehen,
- Zonenschmelzen und
- Flammentechniken.

Von speziellem Interesse für die Kristallzüchtung intermetallischer Verbindungen mit Seltenen Erden ist wegen ihrer starken Reaktivität die Frage nach einer eventuellen Verunreinigung des Materials durch Tiegelwerkstoffe. Deshalb werden die Verfahren außerdem in Züchtungstechniken aus oder in Tiegeln und in tiegelfreie Verfahren untergliedert.

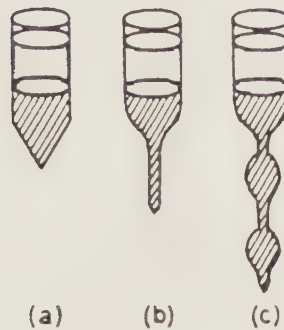


Abbildung 2.4: Zur Keimauslese bei der Bridgmantechnik [Pamp 80]

2.2.1 Gerichtetes Erstarren — Das Bridgman-Verfahren

Wird eine Schmelze langsam abgekühlt bis Erstarrung eintritt, so führt das Nichtvorhandensein einer einheitlichen Wachstumsfront und das Auftreten spontaner Keimbildung (gleichzeitig an mehreren Orten) in der Regel zu einem Polykristall.

Diese Probleme lassen sich umgehen, wenn die Schmelze von einem zum anderen Ende gerichtet erstarrt. Dieser Prozeß läßt sich so durchführen, daß entweder die Schmelze durch einen Mehr-Zonen-Ofen hindurchbewegt wird (Bridgman-Stockbarger-Verfahren) oder daß in einem Ofen mit Temperaturgradient die Temperatur unter Beibehaltung des Betrags des Gradienten reduziert wird. Problematisch ist hierbei einerseits die Keimbildung und andererseits der ständige Kontakt von Schmelze und Kristall mit der Tiegelwand.

Zu Zwecken der Keimauslese läßt sich das untere Ende des Tiegels konisch verjüngen (a), als Kapillare ausziehen (b) oder mehrfach verengen (c). Die angegebenen Möglichkeiten sind in Abb. 2.4 dargestellt. Der ständige Kontakt zwischen Tiegel und Schmelze bzw. Kristall läßt sich nicht umgehen, er führt zum Einbau von Fremdatomen in den Kristall und zu Verspannungen und Versetzungen des Zuchtkörpers. Vorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit, in geschlossenen Behältnissen zu arbeiten. Somit können auch Systeme hergestellt werden, deren Komponenten einen hohen Dampfdruck am Schmelzpunkt der Legierung bzw. Verbindung aufweisen.

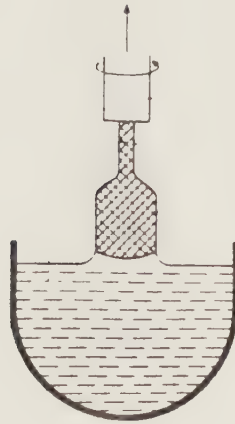


Abbildung 2.5: Zur Czochralski-Technik [Wilke 73]

2.2.2 Kristallziehen — Das Czochralski – Verfahren

Das Ziehen von Kristallen aus Schmelzen ist eine weitverbreitete Technik. Alle diese Prozesse basieren auf Entwicklungen von Czochralski und Kyropoulos. Abb. 2.5 zeigt den Prozeß schematisch. Die zu züchtende Substanz wird in einem geeigneten Behältnis (Tiegel) aufgeschmolzen. Ein Keimkristall aus art-eigener Substanz oder Fremdmaterial wird in die Schmelze eingetaucht und langsam unter Maßgabe einer bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit aus der Schmelze gezogen. Sofern die Temperatur am Keim unterhalb der Schmelztemperatur der zu züchtenden Substanz liegt, kristallisiert die Schmelze am Keim aus. Während des weiteren Wachstums läßt sich der Durchmesser des Kristalls über die Temperatur der Schmelze oder, wenn möglich, des Kristalls steuern.

Die Schmelze befindet sich analog zur Bridgman-Technik immer noch in Kontakt mit einer Tiegelwand, der Kristall selbst jedoch wächst ohne durch seitliche Berandungen in seinem Wachstum gestört zu werden. Somit werden nach wie vor Fremdatome des Tiegelmaterials in der Schmelze gelöst und in den wachsenden Kristall eingebaut, aber die Perfektion des gezogenen Kristalls ist bedeutend besser. Für Materialien, deren Schmelzkomponenten einen hohen Dampfdruck besitzen ($CePb_3$), ist das Verfahren nur mit Einschränkungen zu verwenden [Nikl 88].

Die Problematik der Keimauslese ist einfacher zu lösen, als bei dem Ver-



Abbildung 2.6: Zur Dünnhals-Technik [Pamp 80]

fahren nach Bridgman. Zum einen kann als Keimkristall ein vororientierter Keim des eigenen Materials verwendet werden. Andererseits kann bei Benutzung eines Keims aus polykristallinem arteigenem oder fremden Material durch Regulierung der Schmelz- bzw. Keimtemperatur der Durchmesser des wachsenden Kristalls so gesteuert werden, daß er sich nach dem anfänglichen Wachsen mehrerer Körner so verzweigt, daß nur ein Korn weiterwachsen kann. Man nennt diese Methode *einen Dünnhals ziehen* (siehe Abb. 2.6).

2.2.3 Tiegelfreie Methoden — Die Schwebeschmelztechnik

Die beiden bisher geschilderten Verfahren werden meist unter Verwendung eines Tiegels angewendet. Die Verneuil-Methode und das Zonenschmelzen werden üblicherweise tiegelfrei durchgeführt.

Beim vertikalen Zonenschmelzen wird ein polykristalliner zylinderförmiger Stab an beiden Enden eingespannt. An einem Ende wird eine schmale Zone aufgeschmolzen. Diese wird nur durch ihre Oberflächenspannung gehalten. In einem Ofen wird der Kristall seiner Länge nach in einem großen Temperaturgradienten bewegt, wodurch die geschmolzene Zone durch den Stab hindurchgeführt wird (siehe Abb. 2.7). Das Verfahren kann auch horizontal, zum Beispiel in einem kalten Boot durchgeführt werden [McMas 78].

Bei Flammentechniken (Verneuil-Verfahren) wird die Oberfläche eines



Abbildung 2.7: Zum Zonenschmelzen [Wilke 73]



Abbildung 2.8: Zum Verneuil-Verfahren [Wilke 73]

Keimkristalls mittels einer Flamme (zum Beispiel Knallgas) teilweise aufgeschmolzen. Kristallmaterial wird nun ständig in Pulverform der Flamme zugeführt, dort aufgeschmolzen und am Keim abgeschieden (siehe Abb. 2.8).

Beide Verfahren besitzen den Nachteil, daß die Schmelzoberfläche bezogen auf das gesamte aufgeschmolzene Volumen zu groß ist. Restverunreinigungen aus der Schutzgasatmosphäre reichern sich so relativ rasch in der Schmelzzone an und können zu Wachstumsinstabilitäten und Fremdkeimbildung führen [Takke 82]. Die Flammenmethode unter Verwendung von Knallgas ist für intermetallische Verbindungen mit Seltenen Erden denkbar ungeeignet, da die Flammenatmosphäre zu einer sofortigen Oxidation der Seltenen Erden führen würde [Takke 82].

Eine geeignete Methode ist eine tiegelfreie Version der Czochralski-Technik.

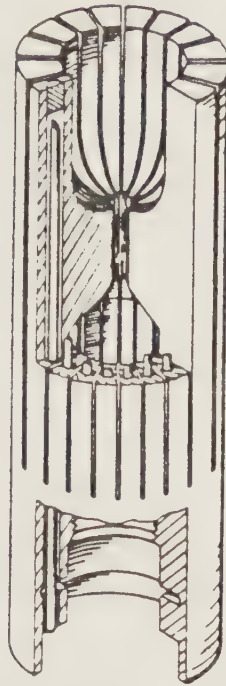


Abbildung 2.9: Der Hukin'sche Tiegel

nik. Bei der Schwebeschmelztechnik wird das gesamte Material gleichzeitig aufgeschmolzen und zum Schweben gebracht. Dies geschieht in einem lamellierten, wassergekühlten Kupfertiegel (siehe Abb. 2.9) nach Hukin [Hukin 72], der sich innerhalb eines Hochfrequenzfeldes befindet. Aufgrund der besonderen Form des Hukin'schen Tiegels ist das Magnetfeld im Bereich der Tiegelmulde stark inhomogen. Demnach wirkt eine nach oben gerichtete Kraft

$$\vec{F} = \text{grad}(\vec{\omega} \cdot \vec{B}), \quad (2.3)$$

die das Schmelzgut schweben läßt. Problematisch ist die Stabilisierung der schwebenden Schmelze. Alle zugänglichen Parameter wie Einwaage, Züchtungsatmosphärendruck oder Tiegelgeometrie müssen deshalb sorgfältig auf die Materialeigenschaften abgestimmt werden (siehe auch Kap. 6.2).

Die Schwebeschmelztechnik vereinigt die Vorteile des Czochralski-Verfahrens mit denen einer tiegelfreien Züchtmethode. Tabelle 2.1 faßt nochmals die Vor- und Nachteile der beschriebenen Methoden zusammen:

<i>Verfahren</i>	<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
Bridgman	keine Verdampfungsverluste (im geschlossenen Tiegel) keine Reaktion mit der Atmosphäre beliebige Formgebung gute Kontrolle des Temperaturfeldes (Zweizonenofen)	großflächiger Tiegelkontakt von Schmelze und Kristall keine optische Kontrolle über das Wachstum (Ausnahme: Quarztiegel) Kristallwachstum durch Wände begrenzt
Czochralski	frei wachsender Kristall optisch gut kontrollierbarer Züchtungsprozeß tiegelfreies Arbeiten möglich (Schwebeschmelztiegel)	großflächiger Tiegelkontakt der Schmelze Materialverlust durch Verdampfen von Komponenten mit hohem Sättigungsdampfdruck Dickenwachstum ist mit Züchtungstemperatur und Wachstumsgeschwindigkeit gekoppelt
Zonen - schmelzen	Reinigungswirkung optische Kontrolle des Wachstums tiegelfreies Arbeiten möglich (Kaltes Boot)	Präparation zu Stäben notwendig Instabilität der geschmolzenen Zone großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis
Verneuil	tiegelfreies Verfahren technisch leicht durchführbar	großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis Reduktion oder Oxidation des Kristalls durch Flammenatmosphäre langsame Wachstumsgeschwindigkeit

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile gängiger Schmelzzüchtungsverfahren

2.3 Phasendiagramme

Die kontrollierte Phasenumwandlung in den einkristallinen Zustand bedarf auch der genauen Kenntnis der Zustandsdiagramme, in denen zum Beispiel für den Bereich der Schmelzzüchtungsmethoden das Gleichgewicht fest—flüssig beschrieben wird.

Von praktischem Interesse ist dabei die Frage, wie die Zusammensetzung der flüssigen und festen Phase von der Temperatur abhängt und wie der Kristallzüchter bei Kenntnis des Phasendiagramms seines Systems die beeinflussbaren Parameter optimal wählen kann.

Dargestellt wird in einem Phasendiagramm die Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Komponenten. Die Liquiduskurve gibt die Temperatur der beginnenden Erstarrung an, die Soliduskurve die Temperatur der beendeten Erstarrung, dazwischen befinden sich Mehrphasenkoexistenzgebiete. Die Linien, die verschiedene Konzentrationen gleicher Temperatur der Liquidus- und Soliduslinien verbinden, heißen Konoden. Diese Isothermen sind in binären Phasendiagrammen zwangsläufig horizontalen. In ternären Systemen ist der isotherme Schnitt eine Ebene, so daß die Konoden nicht a priori festliegen. Weitere mögliche fest-fest-Phasenumwandlungen sind ebenfalls durch Soliduslinien dargestellt.

Zum Verständnis werden zuerst die Grundtypen von Phasendiagrammen am Beispiel binärer Systeme erläutert, danach wird die bevorzugte Art der Darstellung ternärer Systeme vorgestellt.

2.3.1 Grundtypen binärer Phasendiagramme

In der isobaren Darstellung unterscheidet man für die Phasenumwandlung fest → flüssig nach drei Kriterien:

- Lösbarkeit im flüssigen Zustand
- Lösbarkeit im festen Zustand
- Chemische Verbindungsbildung

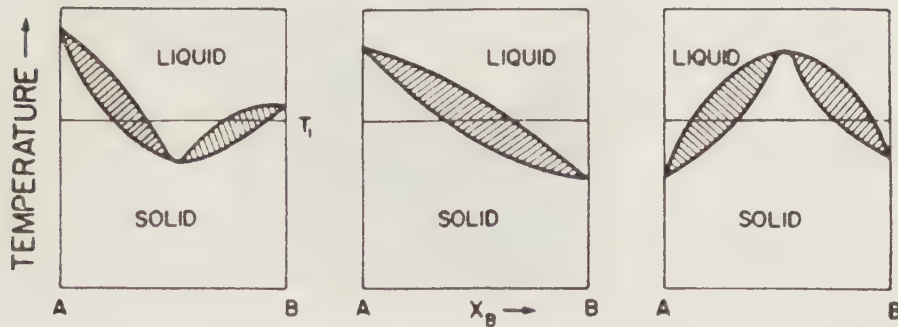


Abbildung 2.10: Systeme mit lückenloser Mischbarkeit im flüssigen und im festen Zustand [Rose 79]

Zuerst wird nach einer möglichen Verbindungsbildung untergliedert, danach nach einer möglichen Lösbarkeit, bzw. der Art der Verbindungsbildung.

Systeme ohne Verbindungsbildung

Lückenlose Mischbarkeit im festen Zustand

In Abb. 2.10 ist ein System mit lückenloser Mischbarkeit im flüssigen wie im festen Zustand dargestellt. Wird bei einer vorgegebenen Konzentration durch Temperaturniedrigung die Liquiduslinie erreicht, so scheidet sich die durch die waagrechte Konode vorgegebene Konzentration als feste Phase aus. Diese ist reicher an einer der Komponenten, wodurch die Schmelze an dieser verarmt. Dadurch bewegt man sich im Phasendiagramm auf der Liquiduskurve zu tieferen Temperaturen. Gleichzeitig zur Bildung neuer Kristalle aus der Schmelze erfolgt der Konzentrationsausgleich der bisher abgeschiedenen Kristalle durch Diffusion. Erfolgt die Phasenumwandlung nahe am thermischen Gleichgewicht, so liegen nach Abschluß der Kristallisation Kristalle der gleichen Zusammensetzung vor wie zu Beginn in der Schmelzeinwaage vorgegeben.

Ein solches Phasendiagramm tritt auf, wenn die beteiligten Komponenten ähnliche Kristallstrukturen, Atom- oder Ionenradien besitzen. Ein Beispiel ist die lückenlose Mischbarkeit der Seltenen Erden Cer und Lanthan.

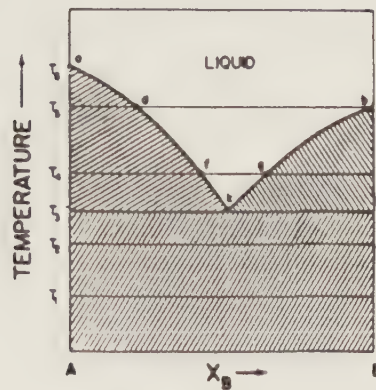


Abbildung 2.11: System mit Eutektikum [Rose 79]

Vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustand

Abb. 2.11 zeigt ein Phasendiagramm zweier Komponenten, die im flüssigen Zustand vollständig löslich, aber im festen vollkommen unlöslich sind. Je nachdem, ob die Konzentration der Schmelze links oder rechts des Minimums der Liquiduslinie, dem eutektischen Punkt, liegt, scheidet sich eine der beiden Komponenten aus. Dadurch verarmt die Schmelze an der anderen, so daß im Phasendiagramm immer die Linie bis zum eutektischen Punkt durchlaufen wird, an dem sich zum erstenmal Kristalle beider Phasen in einem vorgegebenen Verhältnis abscheiden.

Ein solches Phasendiagramm mit Eutektikum tritt auf, wenn die Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Komponenten vollständig verschwinden. Ein Beispiel ist das System Silber — Silizium.

Beschränkte Löslichkeit im festen Zustand mit Eutektikum

Möglich ist auch eine beschränkte Löslichkeit im festen Zustand, wie sie in Abb. 2.12 dargestellt ist. In diesem Fall scheiden sich bei Abkühlung an einer beliebigen Stelle im Phasendiagramm nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkristalle aus, die reich an einer der Komponenten sind. Auch hier wird bei weiterer Abkühlung der eutektische Punkt erreicht, an dem Mischkristalle sowohl reich an einer als auch reich an der anderen Komponenten ausgeschieden werden.

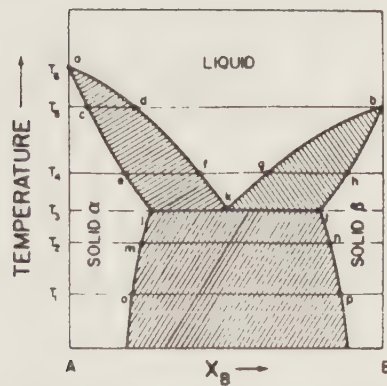


Abbildung 2.12: System mit beschränkter Löslichkeit [Rose 79]

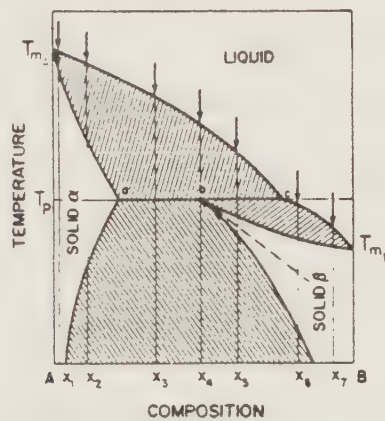


Abbildung 2.13: System mit Peritektikum [Rose 79]

Dieses Phasendiagramm tritt auf, wenn die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den Komponenten weniger stark ausgeprägt sind als im Fall vollständiger Löslichkeit. Ein Beispiel ist hier das System Silber — Blei.

Beschränkte Löslichkeit im festen Zustand mit Peritektikum

Es kann bei beschränkter Löslichkeit im festen Zustand auch eine andere Art Phasendiagramm auftreten. Abb. 2.13 zeigt ein System mit Peritektikum. Hier wird bei Erreichen des Knicks in der Liquiduskurve, dem peritektischen Punkt, in einer peritektischen Übergangsreaktion die homogene Schmelze mit einem primär ausgeschiedenen Mischkristall zu einem Mischkristall neuer Zusammensetzung umgewandelt. Ein Beispiel ist das System Silber — Platin.

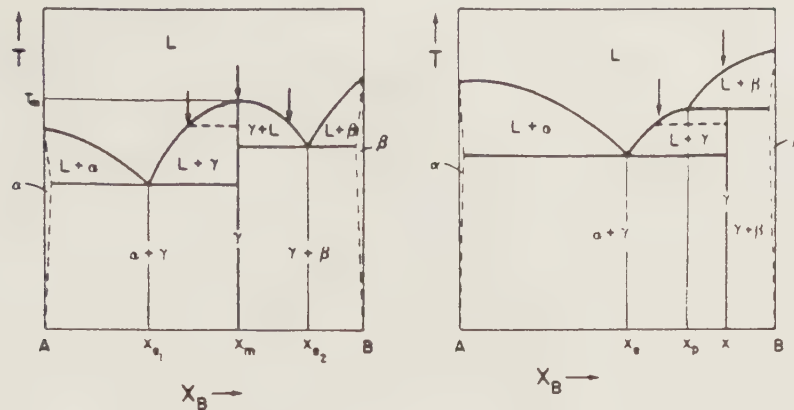


Abbildung 2.14: Kongruentes (links) und inkongruentes (rechts) Schmelzverhalten [Rose 79]

Vollkommene Unlöslichkeit im festen und flüssigen Zustand

Sind die Phasen vollkommen unlöslich im flüssigen und im festen Zustand, überlagern sie sich gemäß ihrem spezifischen Gewicht und vollziehen unabhängig voneinander die Phasenumwandlung flüssig $\rightarrow$ fest, wie zu Beispiel die Systeme Ce—Nb und (mit Einschränkungen) Ce—Yb.

Systeme mit Verbindungsbildung

Kongruentes Schmelzverhalten

Abb. 2.14(links) zeigt ein Phasendiagramm, das man sich zusammengesetzt denken könnte, aus zweien des Typus Abb. 2.11. Dadurch entsteht ein Maximum der Liquiduslinie, an der eine Verbindung der beiden Komponenten existiert. Beim Abkühlen entsteht im Konzentrationsbereich zwischen den beiden Minima der Liquiduslinien immer die intermediäre Phase. Diese Verbindung geht beim Erwärmen direkt in die Schmelze über. Man bezeichnet dieses Schmelzverhalten als kongruent.

Inkongruentes Schmelzverhalten

Im Gegensatz dazu zerfällt, wie aus Abb. 2.14(rechts) ersichtlich, die Verbindung in der peritektischen Übergangsreaktion in die Schmelze und die Kristalle

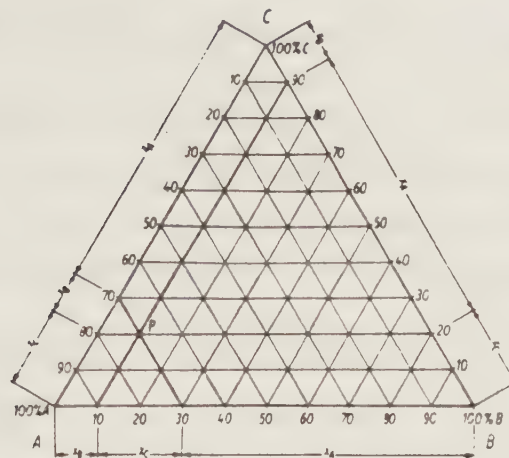


Abbildung 2.15: Schema eines ternären Phasendiagramms [Wilke 73]

einer Komponenten, die erst bei weiterer Erwärmung schmelzen. Bei einem solchen Fall des „verdeckten Maximums“ spricht man von inkongruentem Schmelzverhalten.

2.3.2 Ternäre Phasendiagramme

Bei der Darstellung von Phasendiagrammen mit mehr als zwei Komponenten müßte eine Dimension mehr zur Abbildung verwendet werden. Aus Gründen der Anschaulichkeit wählt man statt dessen Schnitte durch diese Gebirge, meist isotherme. Ternäre Systeme werden häufig in Dreiecken dargestellt, wobei auf jeder Achse die Konzentration einer Komponenten angegeben ist. Im Dreieck selbst sind für eine bestimmte Temperatur die Soliduslinien der existierenden Phasen angegeben.

Vollständigerweise müßten in ein solches Phasendiagramm die Solidus- und Liquiduslinien und zusätzlich die Konoden eingezeichnet werden. Diese Art der Darstellung ist relativ kompliziert und unübersichtlich und wird daher selten angewendet. Für die wenigsten ternären Systeme ist eine solche Darstellung verfügbar. Abb. 2.15 zeigt eine schematische Darstellung für ein ternäres Phasendiagramm.

2.4 Wärmetransportmechanismen

Für die Durchführung der Kristallzüchtung ist es wichtig zu wissen, wie die bei der Phasenumwandlung in den einkristallinen Zustand freiwerdende latente Wärme vom gezüchteten Kristall abgeführt werden kann. Allgemein unterscheidet man drei verschiedene Formen der Wärmeübertragung:

- Wärmestrahlung
- Wärmeleitung
- Konvektion

2.4.1 Wärmestrahlung

Durch Wärmestrahlung erfolgt ein Wärmeausgleich zwischen Körpern unterschiedlicher Temperatur in Form elektromagnetischer Wellen (zum Beispiel Infrarotstrahlung) ohne materiellen Träger. Bei gegebener Temperatur strahlt ein Körper um so mehr Energie ab, je mehr er Strahlung absorbieren kann (Kirchhoff'sches Gesetz). Zur theoretischen Berechnung benutzt man die Idealvorstellung eines schwarzen Körpers, eines Strahlers mit maximalem Absorptions- bzw. Emissionsvermögen. Der Wärmestrom I , also die Strahlungsenergie pro Zeiteinheit, ist proportional zur strahlenden Fläche A und der vierten Potenz der Temperatur T (Gesetz von Stefan – Boltzmann):

$$I = A \cdot \sigma_{S-B} \cdot T^4 \quad (2.4)$$

σ_{S-B} ist die Stefan - Boltzmann - Konstante.

2.4.2 Wärmeleitung

Als Wärmeleitung bezeichnet man den Transport von Wärmeenergie ohne Massentransport auf Grund eines vorliegenden Temperaturgradienten durch Impulsüberträge von Phononen und Elektronen und anderen Teilchen oder Quasiteilchen.

Die quantitative Beschreibung hat große Ähnlichkeit mit der Diffusion. Der Wärmeenergiestrom I ist proportional zur Querschnittsfläche A und zum Temperaturgradienten $\frac{dT}{dx}$. Die Proportionalitätskonstante λ ist die materialabhängige Kenngröße *Wärmeleitfähigkeit*:

$$I = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.5)$$

Aus der mikroskopischen Theorie der Wärmeleitung in Gasen ergibt sich, daß die Wärmeleitung (außer im Vakuumbereich $< 10^{-1} \text{ mbar}$) unabhängig vom Gasdruck ist. Für Metalle gilt bei hohen Temperaturen das Gesetz von Wiedemann – Franz, das besagt, daß das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit λ zu elektrischer Leitfähigkeit σ proportional zur Temperatur T ist:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad (2.6)$$

Der Proportionalitätsfaktor L ist die Lorenzsche Zahl.

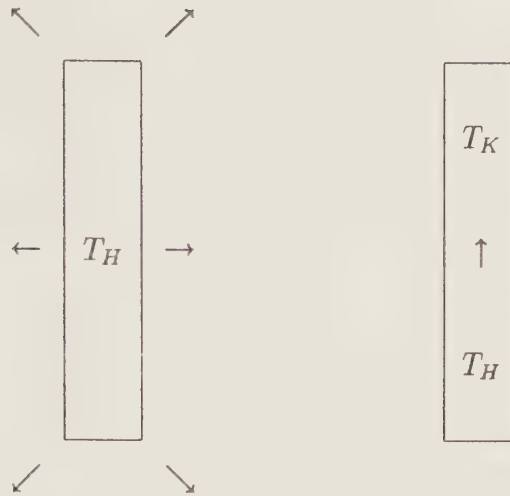
2.4.3 Konvektion

Wärmeübertragung in Form von Mitführung durch sich bewegende Flüssigkeits- oder Gasteilchen bezeichnet man als Konvektion. In der Literatur wird häufig unterschieden nach Zwangskonvektion, getrieben durch äußere Kräfte (zum Beispiel Druckdifferenzen), und freier Konvektion, deren Ursache Dichteunterschiede (Auftrieb) oder Oberflächenspannungen (Marangonikonvektion) sein können.

Der Wärmestrom I ist proportional zur Fläche A und zur Temperaturdifferenz ΔT . Die Proportionalitätskonstante ist der in der Praxis schwierig zu messende Wärmeübertragungskoeffizient α .

$$I = A \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (2.7)$$

Diese Größe ist nicht nur materialspezifisch, sondern hängt im besonderen von der Form der Strömung ab. Die mathematische Beschreibung erfolgt mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie, auf die hier nicht näher eingegangen wird.



$T_H \equiv$ heiße Temperatur, $T_K \equiv$ kalte Temperatur

Abbildung 2.16: Annahmen zur Wärmestrahlung(links) und Wärmeleitung(rechts)

2.4.4 Ein illustratives Beispiel

Um den engen Bezug dieses Kapitels zur Kristallzüchtung zu erkennen, wird an einem einfachen Beispiel die Temperaturabhängigkeit von Wärmestrahlung und Wärmeleitung demonstriert. Ausgangspunkt der Betrachtung ist ein zylindrischer Metallkörper von der Länge 5cm und einem Durchmesser von 1cm.

Für die Berechnung der Wärmestrahlung wird angenommen, daß der Zylinder nur über die Manteloberfläche, die auf einer konstanten Temperatur liegt, strahlt (siehe Abb. 2.16(links)).

Die Berechnung der Wärmeleitung geht davon aus, daß der Zylinder an einem Ende eingespannt ist und sich dort auf Zimmertemperatur befindet. Die Wärmeleitfähigkeit entspricht der eines typischen Metalls wie Nickel (siehe Abb. 2.16 (rechts)).

Wie Abb. 2.17 deutlich zeigt, überwiegt trotz der die Wärmeleitung begünstigenden Annahmen zu höheren Temperaturen die Wärmestrahlung. Der Schnittpunkt der Kurven (Übergangstemperatur) hängt dabei von der Gestalt

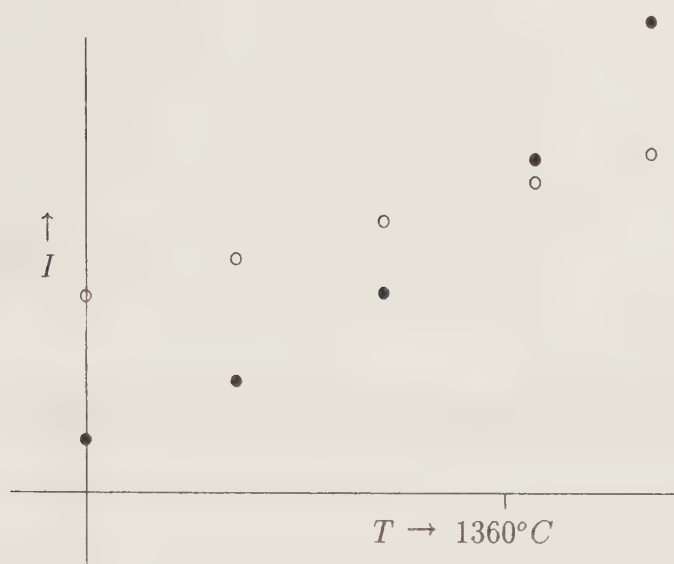


Abbildung 2.17: Wärmeströme durch Strahlung (●) und Leitung (○)

der Keimhalterung, der Größe des Kristalls etc. ab. Trotzdem ist in dem für die Züchtung von intermetallischen Systemen erforderlichen Temperaturbereich auch oberhalb von 1500°C die Wärmeleitung durch den Kristall gegenüber der Abstrahlung über seine Oberfläche noch nicht zu vernachlässigen.

Die Wärmeabfuhr durch Konvektion der den Kristall umgebenden Atmosphäre ist auf Grund der komplizierten und auch in Einzelheiten nicht bekannten Strömung nicht in ebenso trivialer Weise abzuschätzen. Der Einfluß der Konvektion der Atmosphäre auf den Wärmetransport ist aber deutlich nachzuweisen. Der Kristalldurchmesser hängt bei identischen Versuchsbedingungen eindeutig vom Gasdruck (1-5 bar) ab. Da die Wärmeleitung in Gasen aber unabhängig vom Druck ist (vgl. 2.4.2), muß hierfür die Konvektion verantwortlich sein.

Kapitel 3

Charakterisierungsmethoden

In engem Zusammenhang mit der eigentlichen Kristallzüchtung steht die Charakterisierung der Ausgangssubstanzen, der polykristallinen Zwischenprodukte und des Endproduktes „Einkristall“. Nur mit einem aussagekräftigen Instrumentarium unterschiedlicher sich teilweise ergänzender oder auch in dem Untersuchungscharakteristikum deckender Methoden lassen sich Erkenntnisse über die Vorgänge beim Synthetisieren und der Kristallzüchtung gewinnen. Bei Kenntnis der relevanten Grundlagen der Kristallzüchtung können so die richtigen Schlüsse gezogen werden, um den Präparations- und Züchtungsverlauf so zu gestalten, daß ein optimales Ergebnis erreicht werden kann.

Um die Bedeutung der Charakterisierung für den Erfolg der Kristallzüchtung herauszustellen, soll dieser Sachverhalt in der Sprache der Systemtheorie dargestellt werden: Der Kristallzüchtungsprozeß ist ein rückgekoppeltes System. Nach jedem Durchgang an der Regelstrecke wird die Regelgröße, also zum Beispiel die Kristallgüte oder -größe, der Anteil der Fremdphasen, die Morphologie etc., mittels geeigneter Analysemethoden durch den Kristallzüchter interpretiert. Bei Feststellung einer Abweichung von einem in der Regel selbst vorgegebenen Sollwert wird auf die zur Verfügung stehenden Stellglieder, also alle frei zugänglichen Parameter, so eingewirkt, daß die Regelabweichung vermindert wird.

Im folgenden sollen nur diejenigen Verfahren erläutert werden, die zur Verfügung stehen und wichtige Hinweise für die Züchtungsbedingungen geben.

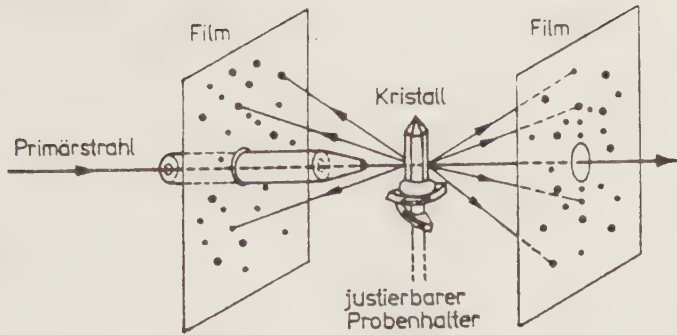


Abbildung 3.1: Zur Laue-Technik [Weiß 79]

3.1 Optische Mikroskopie

Der Züchtungserfolg kann häufig sofort nach dem Ende des Zuchtprozesses beurteilt werden. Mit dem geübten Auge des Kristallzüchters kann man, meist unter Verwendung eines schwach vergrößernden Lichtmikroskops, an der Gestalt des Zuchtkörpers Indizien für einen Züchtungserfolg finden. Flächen- oder Facettenbildung, zellulare oder lamellenartige Strukturen geben deutliche Hinweise auf Einkristallinität bzw. Größe der einkristallinen Bereiche und deren Orientierung.

Bei Fehlen solcher Merkmale oder zur Untersuchung im Kristallvolumen ist meist eine Vorbehandlung, zum Beispiel durch chemisches Ätzen, Elektropolieren oder mechanisches Polieren unumgänglich. Die verwendeten Ätzrezepturen basieren auf Erfahrungswerten des Experimentators.

3.2 Laue-Technik

Der Nachweis der Einkristallinität und der Orientierung erfolgt durch Bestrahlung der Kristalle oder ausgewählter Kristallbereiche mit weißem Röntgenlicht und photographischer Aufzeichnung der gebeugten Quanten (Laue-Technik, siehe Abb. 3.1). Aus dem Kontinuum der Wellenlängen tragen nur solche bei, für die die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

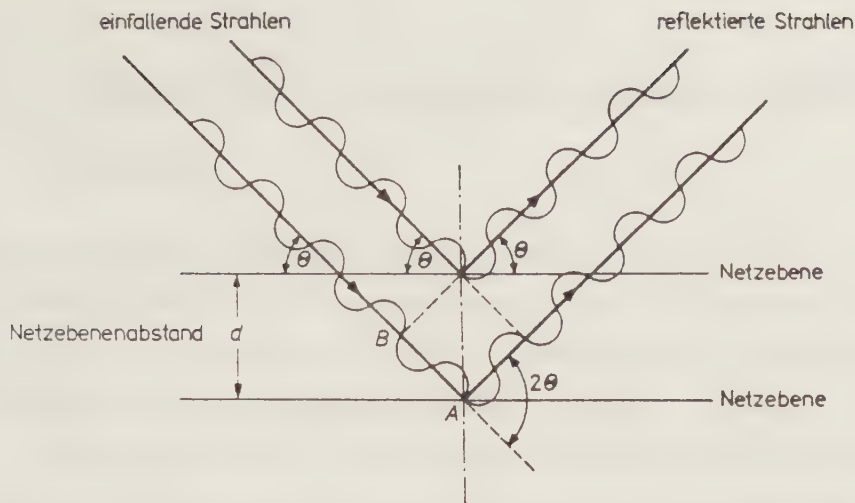


Abbildung 3.2: Zur Bragg'schen Reflexionsbedingung [Weiß 79] (siehe Gleichung 3.1)

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand, θ der Beugungswinkel und n dessen Ordnung (siehe Abb. 3.2). Diese Technik läßt sich sowohl im Rückstrahl- als auch im Durchstrahlverfahren anwenden.

Das erhaltene Röntgenbild entspricht dem reziproken Gitter des jeweiligen Kristalls. Bei Kenntnis der Kristallstruktur, der Atompositionen und der atomaren Formfaktoren lassen sich die Reflexe indizieren. Ein solches Laue-Diagramm läßt sich theoretisch berechnen und dann mit dem experimentell ermittelten vergleichen.

Die Symmetrie des Bildes ist die wichtigste Aussage eines Laue-Diagramms. Vor allem hochsymmetrische Kristallstrukturen lassen sich danach sofort orientieren. Ist die Zuordnung zu einer bestimmten Orientierung nicht eindeutig, muß die theoretische Berechnung des Laue-Diagramms zur Klärung herangezogen werden.

Aus der Form der punktförmigen Reflexe kann man weiterhin Informationen über eine eventuelle Verzwilligung, Mosaikstrukturen oder dgl. mehr gewinnen.

Die hier verwendete Laue-Kamera ist vom Typ Müller Micro 91.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosonde

Von entscheidender Bedeutung ist eine Untersuchung der Proben hinsichtlich Homogenität, Stöchiometrie, Fremdphasen, Verunreinigungen und der Morphologie. Eine geeignete Methodik hierzu ist die Rasterelektronenmikroskopie unter Zuhilfenahme der energiedispersiven Röntgenanalyse.

Die Detektion von rückgestreuten Elektronen oder Sekundärelektronen gibt auf Grund von Abschattungen an Oberflächenunebenheiten Informationen über Oberflächentopologie und wegen des Materialkontrastes Informationen über Fremdphasen und Einschlüsse. Um den zuerst genannten Effekt weitgehend zu unterdrücken, werden Untersuchungen bezüglich des Phasenbestandes nur an polierten Proben vorgenommen. Die laterale Auflösung beträgt bei dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop AMR 1200 der Firma Leitz ca. $0,1\mu\text{m}$. In Abb. 3.3 ist der Strahlengang des Mikroskops schematisch dargestellt.

Um die entdeckte Fremdphase oder Verunreinigung zu identifizieren, nutzt man die beim Elektronenbeschuß von jedem Element ausgesandte charakteristische Röntgenstrahlung aus. Bei der Mikroanalyse wird die Energie der charakteristischen Strahlung mit einem Si(Li)-Detektor gemessen, als energieproportionaler Spannungspuls einem Vielkanalanalysator zugeführt und nach Energien sortiert dort kumuliert. Die Ortsauflösung beträgt ca. $1\mu\text{m}$, bedingt durch den Diffusionshof der Elektronen. Wegen eines Beryllium-Fensters vor dem Detektor sind erst Elemente ab der Ordnungszahl 11 analysierbar. Die Bremsstrahlung führt zu einem nichtlinearen Untergrund und begrenzt die Nachweisempfindlichkeit auf ca. 1 % homogen verteilte Verunreinigungskonzentration. Sind Ausscheidungen und Fremdphasen dagegen heterogen im Kristall verteilt, kann die lokale Konzentration 1 % rasch überschreiten. Die Gesamtverunreinigung läßt sich dann aus einem Flächenvergleich abschätzen.

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile ist experimenteller und theoretischer Aufwand erforderlich. Um ordnungszahlabhängige Absorptionsvorgänge und Fluoreszenzanregung der umgebenden Atome (Matrixeffekte) zu

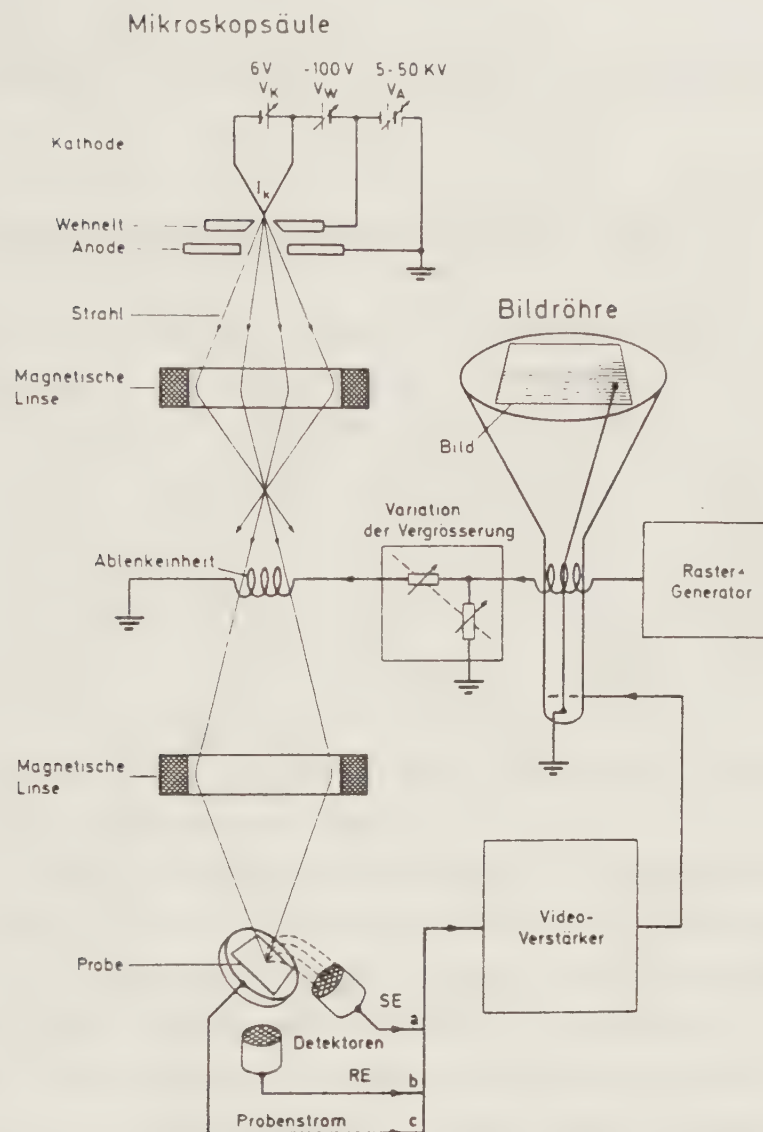


Abbildung 3.3: Aufbau des Rasterelektronenmikroskops AMR 1200 (schematisch)

berücksichtigen, ist ein Arbeiten mit Eichstandards erforderlich (ZAF-Korrektur).

3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Erste Hinweise auf bestimmte Elemente oder Elementkombinationen, die mit der Mikroanalyse in Fremdphasen oder Ausscheidungen detektiert sind, erlauben Mutmaßungen über die tatsächliche chemische Zusammensetzung der Fremdphase oder Verunreinigung. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie lassen sich solche Vermutungen bezüglich der Struktur einer Verbindung dann bestätigen oder auch überhaupt erst aufstellen. Basierend auf der Bragg'schen Reflexionsbedingung (Gleichung 3.1) liefert das Pulverspektrum den Zusammenhang zwischen der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung und dem Beugungswinkel. Bei gegebener Struktur läßt sich jeder Reflex einer Netzebene im Kristallgitter zuordnen. Ein Pulverspektrum stellt also den „Fingerabdruck“ einer bestimmten Gitterstruktur dar.

Vor der Messung werden die Proben gemahlen und mit einheitlicher Korngröße texturfrei auf einen Probenträger aufgebracht. Die Untersuchungen erfolgen in einem Röntgendiffraktometer des Typs D 500 der Firma Siemens. Der Strahlengang dieses Diffraktometers ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Die von der Röntgenröhre ausgehende Strahlung wird von der Probe gebeugt und vom Detektor registriert. Die Röntgenquelle ist fest montiert. Die Probe befindet sich im Mittelpunkt des Meßkreises. Der Detektor wird mit konstanter Geschwindigkeit um die Probe bewegt. Brennfleck der Röntgenröhre, Probenoberfläche und Eintrittsspalt des Detektors liegen auf dem Kreisbogen des Fokussierungskreises. Ein derartige Anordnung wird als Fokussierung nach Bragg-Brentano bezeichnet.

In der Praxis wird die Probe tangential an den Fokussierungskreis gelegt, was zu Abbildungsfehlern führt. Um das Verhältnis von bestrahlter zu detektierter Probenoberfläche und damit die gesamte Abbildungsgeometrie während der Messung konstant zu halten, wird die Probe mit der halben Winkelgeschwindigkeit um ihre Achse gedreht.

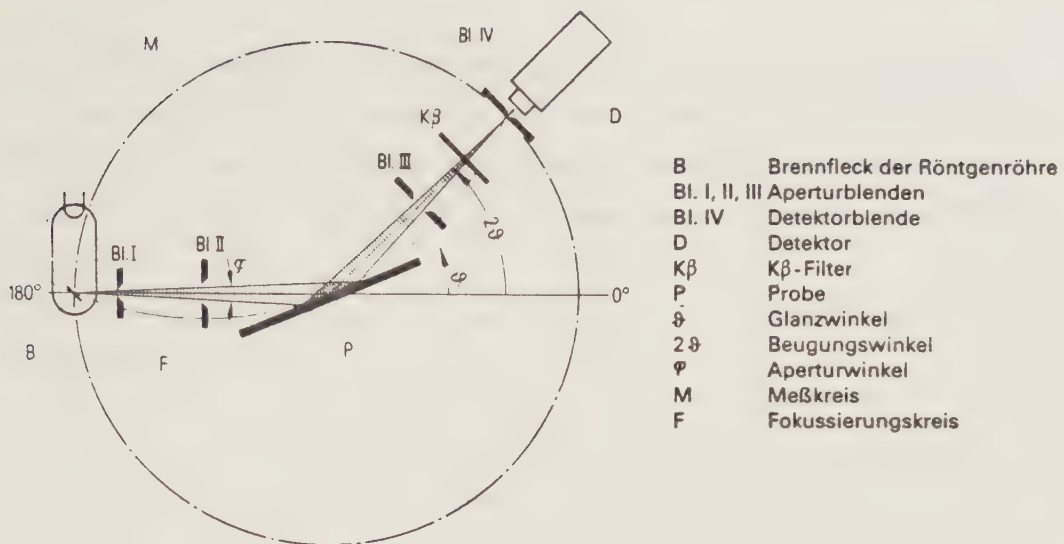


Abbildung 3.4: Strahlengang im Diffraktometers D 500

Die Divergenz der einfallenden Strahlung und deren Streuung wird an Blenden vermindert.

Die Detektorsignale werden an einen Prozeßrechner übertragen, ausgewertet und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Zur Auswertung wird nur die $K\alpha_1$ -Linie einer Cu-Röhre verwendet.

3.5 Ultraschall-Mikroskopie

Eine weitere, im wesentlichen ergänzende Untersuchungsmethode ist die Ultraschallmikroskopie. Vorteil dieser Technik gegenüber anderen Mikroskopieverfahren ist die Möglichkeit, Tiefenprofile auch von opaken Objekten zu erstellen.

Bei dieser Methode wird ein Ultraschallpuls über eine akustische Linse und ein Koppelmedium auf die zu untersuchende Probe übertragen. Das von der Probe reflektierte und durch das gleiche System detektierte Signal wird in einem Rasterverfahren zu einem Bild zusammengesetzt. Die Intensität des Bildpunktes hängt dabei von den lokalen elastischen Eigenschaften der Probe ab. Somit lassen sich zum Beispiel Körner verschiedener Orientierung unterscheiden und mechanische Defekte wie Risse oder Lunker detektieren. Für die Präparation von einkristallinen Bereichen aus größeren Zuchtkörpern ist die Kenntnis über

die Lage und eventuell auch Orientierung der Körner in der Tiefe von Interesse.

Voraussetzung für eine brauchbare Untersuchung mit dem Ultraschallmikroskop ist eine mechanische Politur der Kristalloberfläche, die Oberflächenrauigkeiten kleiner als ca. 10μ erzielt, wobei besonders auf eine plane Oberfläche zu achten ist.

Bei den Untersuchungen wird ein Gerät der Fa. OLYMPUS Opt. Co. Japan verwendet.

Kapitel 4

Bedingungen für die Züchtung von $CeCu_2Si_2$

Unter Zuhilfenahme der Kenntnisse aus den beiden letzten Kapiteln sollen nun ausgehend von den Eigenschaften von $CeCu_2Si_2$ die vom Kristallzüchter beeinflussbaren Parameter diskutiert werden. Die Vorstellung des experimentellen Aufbaus wird wegen seiner Bedeutung und seines Umfangs aus diesem Kapitel ausgegliedert (siehe Kap. 5).

4.1 Eigenschaften von $CeCu_2Si_2$

4.1.1 Physikalische Daten

$CeCu_2Si_2$ wurde 1966 zusammen mit einer ganzen Reihe ternärer Systeme mit Seltenen Erden von Bodak [Bodak 66] dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen $ThCr_2Si_2$ -Struktur, einer Überstruktur zu $BaAl_4$, mit der Raumgruppe $I4/mmm$ (siehe Abb. 4.1). Die Ce-Atome befinden sich an den Ecken und im Zentrum des Quaders. Zwischen Zentrum und Grundfläche sind Netze von Cu- und Si-Atomen aufgespannt, in denen die Si-Atome auf den Kanten des Quaders und die Cu-Atome auf den Flächenmitten positioniert sind. Zwei weitere Si-Atome befinden sich zwischen Grundfläche und Cu-Si-Netz. Somit beinhaltet die Elementarzelle zwei Formeleinheiten.

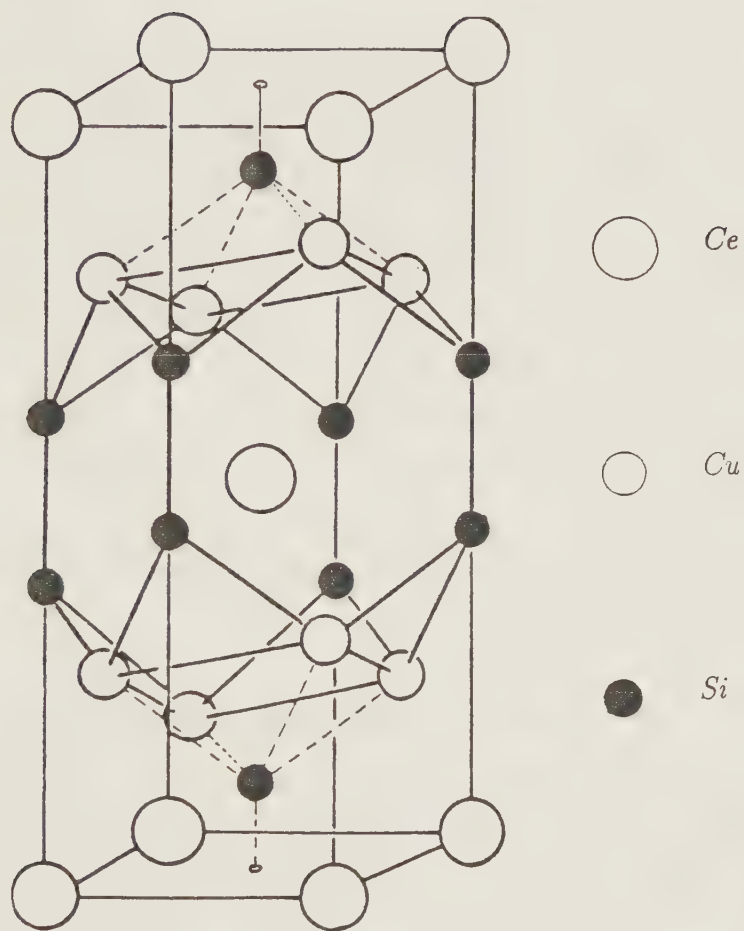


Abbildung 4.1: Strukturbild von $CeCu_2Si_2$

$CeCu_2Si_2$ schmilzt bei $1550 \pm 10^\circ C$ [Braun 85]. Das Schmelzverhalten ist inkongruent [Bach pM, Braun 85]. Am Schmelzpunkt besitzt die Komponente Cu einen Dampfdruck von $0,5 mbar$ [Nesm 63]. Die Dichte beträgt $6,4 \frac{g}{cm^3}$. Wichtige Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt:

Struktur	tetragonal
Raumgruppe	I4 / mmm
Gitterkonstanten	a = 0,41nm, b = 0,99nm
Dichte	$\rho = 6,4 \frac{g}{cm^3}$
Schmelzverhalten	inkongruent
Schmelzpunkt	$1550 \pm 10^\circ C$
p_{Cu}	$5 \cdot 10^{-1} mbar$
p_{Ce}	$3 \cdot 10^{-3} mbar$
p_{Si}	$7 \cdot 10^{-4} mbar$

Tabelle 4.1: Eigenschaften von $CeCu_2Si_2$

4.1.2 Das Phasendiagramm Ce—Cu—Si

Zu Beginn dieser Arbeit war das ternäre Phasendiagramm Ce—Cu—Si nur unvollständig bekannt. Aus der Vielfalt der Phasen im binären Diagramm Cu—Si kann man ein Gefühl für die mögliche Anzahl im ternären System erhalten. Die drei binären Phasendiagramme sind in den Abb. 4.2-4.4 dargestellt. Eine erste Untersuchung bezüglich des ternären Systems erfolgte im Jahre 1974 durch Bodak et al. [Bodak 74] (siehe Abb. 4.5 (links)). Dieses Phasendiagramm wurde elf Jahre später [Braun 85] von Braun und Jorda tiefergehend analysiert. Abb. 4.5 (rechts) zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms Ce—Cu—Si. Es stellt einen Schnitt durch das Konzentrationsgebirge für eine Temperatur von $750^\circ C$ dar. Das vollständige Phasendiagramm ist weiterhin unbekannt und wird zur Zeit besonders für Temperaturen oberhalb von $1000^\circ C$ intensiv untersucht [Frie 88].

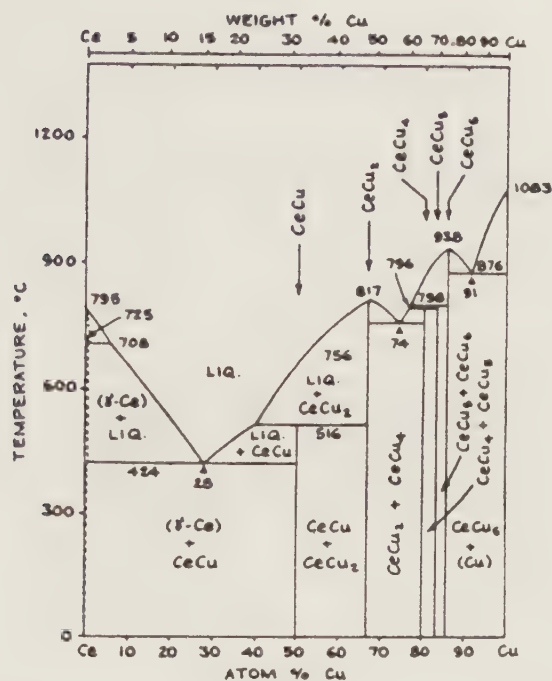


Abbildung 4.2: Phasendiagramm Ce—Cu [Moff 84]

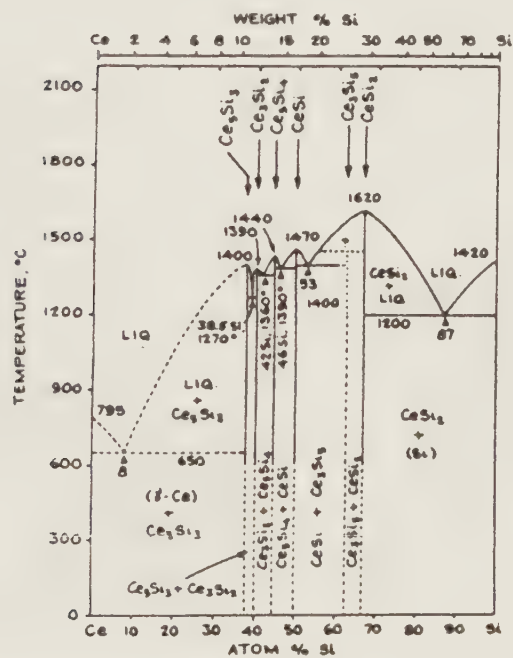


Abbildung 4.3: Phasendiagramm Ce—Si [Moff 84]

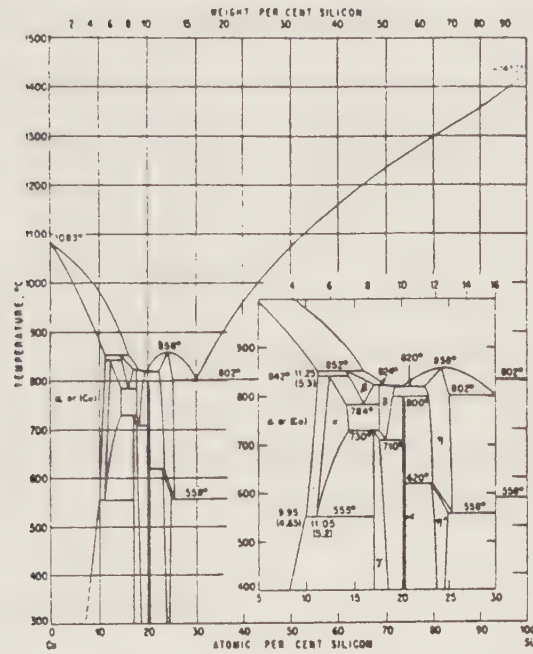


Abbildung 4.4: Phasendiagramm Cu—Si [Hans 58]

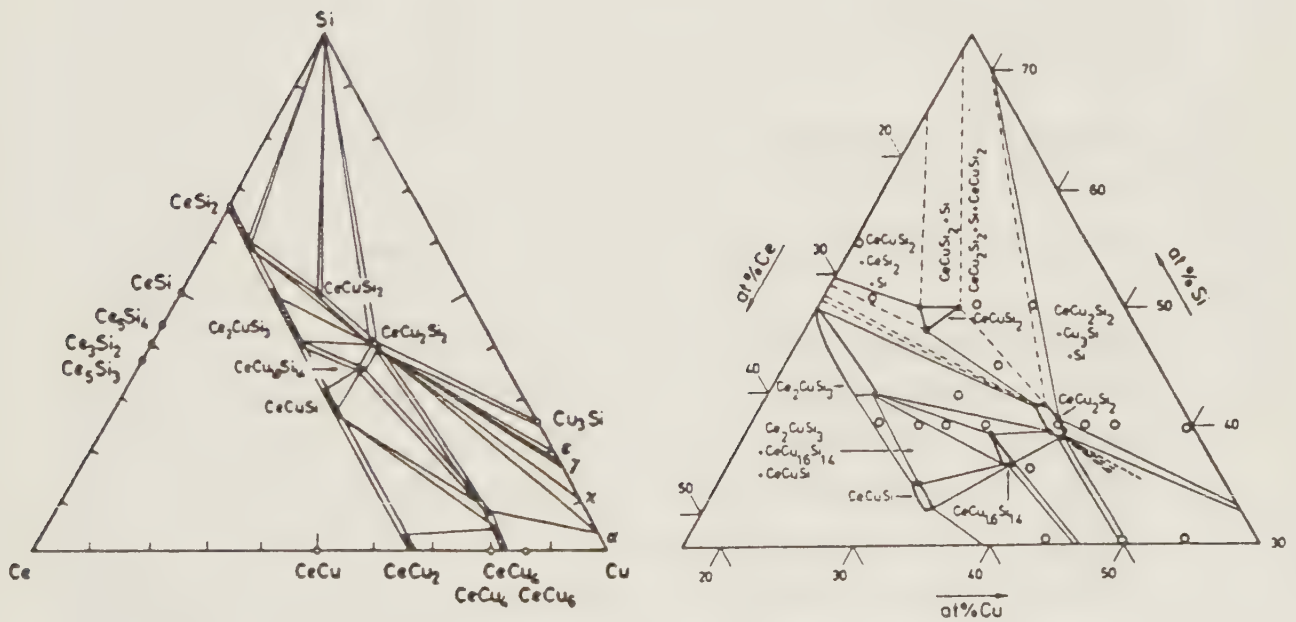
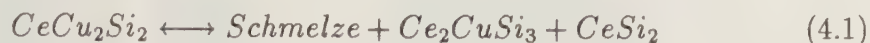


Abbildung 4.5: Ternäre Phasendiagramme nach [Bodak 74, Braun 85]

Nach Braun und Jorda [Braun 85] entsteht $CeCu_2Si_2$ in folgender peritektischer Übergangsreaktion:



4.2 Wahl des Tiegels

Die Wahl des Tiegels ist bei der Kristallzüchtung immer problematisch, wenn man berücksichtigt, daß bestimmte physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel die Höhe der supraleitenden Sprungtemperatur sehr empfindlich auch auf Spurenverunreinigungen, die vom Tiegelwerkstoff herrühren, reagieren können.

4.2.1 Werkstoffprobleme

Wegen der Affinität des Ce zu herkömmlichen Tiegelmaterialien kommt der Tiegelwahl eine besondere Bedeutung zu. Nach [Obro 60] wird Wolfram „sehr schnell“ von flüssigem Ce bei $1000^\circ C$ angelöst, ebenso wird eine mit steigender Temperatur größer werdende Löslichkeit von festem Wolfram in flüssigem Ce beobachtet. Danach gibt es auch intermetallische Verbindungen und ein Eutektikum in der Nähe des Cers.

Auch Tantal löst sich in flüssigem Ce bis zu 0,05 Gewichts-% [Spedd 56]. Intermetallische Verbindungen können nicht nachgewiesen werden. Andere Autoren [Moff 84] vermuten, in Analogie zum Phasendiagramm Ce—W ein Eutektikum in der Nähe des Cers.

Dem zu Folge müssen Kristalle, die aus Wolframtiegeln gezogen werden, mit Wolfram dotiert sein. Wegen der vorgebrachten Argumente (Kap. 4.2) scheidet eine Vorgehensweise, wie sie Onuki et al. [Onuki 84] propagieren, prinzipiell aus, es sei denn andere Verfahren sind nicht möglich und man gibt sich mit einer geringen Wolframverunreinigung im Bereich einiger 100ppm je nach Züchtungsdauer zufrieden [Takke 82]. Eigene Untersuchungen zeigen, daß flüssiges $CeCu_2Si_2$ Wolfram so gut benetzt, daß die Schmelze entgegen der Schwerkraft aus dem Tiegel kriecht. Wolframstäbe, die als Keim für die Züchtung nach Czochralski verwendet werden, zeigen deutliche Spuren des Anlösens durch die



Abbildung 4.6: Wolframkeim vor und nach dem Kontakt mit $CeCu_2Si_2$ (Keimkonstruktion nach [Matei 77])

heiße Schmelze (siehe Abb. 4.6). Aus all diesen Gründen scheidet eine Züchtung in oder aus Wolframtiegeln für die Zwecke dieser Arbeit aus.

Tantal würde sich auf Grund der offensichtlich geringeren Löslichkeit in Ce eher anbieten. Allerdings zeigen Experimente, die in einem zugeschweißten Tantalrohr durchgeführt werden, daß bereits nach einer Züchtungsdauer von 1-2 Stunden das dünnwandige Rohr (Wandstärke ca. 0,5mm) von der Schmelze so angegriffen wird, daß Löcher entstehen und die Schmelze austritt. Experimente anderer Autoren [Braun 85] bestätigen, daß nicht nur Tantal, sondern auch Molybdän und Niob die Phase $CeCu_2Si_2$ zerfallen lassen.

Ein beliebter Tiegelwerkstoff ist Bornitrid. Es ist leicht zu bearbeiten und resistent gegen viele intermetallische Verbindungen. Allerdings zersetzt sich BN oberhalb $1000^\circ C$, so daß sowohl die Züchtungsatmosphäre, als auch der wachsende Kristall mit Bor bzw. Stickstoff verunreinigt wird. Deshalb kann BN, wie von Kletowski und Mitarbeitern [Klet 83] vorgeschlagen, unter keinen Umständen für eine Verwendung als Tiegelmaterial bei der Kristallzüchtung von $CeCu_2Si_2$ mit einem Schmelzpunkt von $1550^\circ C$ in Frage kommen.

Eher ist eine Verwendung von Al_2O_3 in keramischer Form denkbar. Dieser Werkstoff kommt mit Einschränkungen für eine Züchtung nach Bridgman

Abbildung 4.7: Al_2O_3 -Tiegel im Schnittbild

in Frage [Ass 84]. Für eine Benutzung bei einer Züchtung nach Czochralski unter Zuhilfenahme einer Hochfrequenzheizung erweist sich Al_2O_3 weniger praktikabel. Das direkte Einkoppeln der Hochfrequenzenergie in das aufzuschmelzende Gut führt wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Keramik und der nicht zu vernachlässigenden Wärmeausdehnung zum Platzen des Tiegels. Somit müssen Materialien zum Einkleiden des Tiegels verwendet werden, die dann die Hochfrequenzenergie absorbieren und über Wärmestrahlung und –leitung das Schmelzgut aufheizen. Dafür eignen sich zum Beispiel Graphit und auch hochschmelzende Metalle wie Wolfram. Wegen der zu niedrigen maximalen Kontakttemperatur zwischen Graphit und Al_2O_3 ($1500^\circ C$) und dem unvermeidbaren Temperaturgradienten von Schmelze zu Tiegelaußenwand kommt praktisch nur Wolfram in Frage. Ein solches System, bestehend aus einem Al_2O_3 -Tiegel und einem äußeren Hochfrequenzsuszeptor wird nicht weiterverfolgt, weil chemische Analysen einer mehrtägig aufgeschmolzenen $CeCu_2Si_2$ -Probe Al-Verunreinigungen im 100 ppm - Bereich zeigen [Scho pM]. Auch zeigt der Al_2O_3 -Tiegel, wie in Abb. 4.7 verdeutlicht, in einem Längsschnitt deutliche Spuren des Eindringens der Schmelze.

Andere oxidische Keramiken, wie ZrO_2 oder MgO_2 werden nicht benutzt, da man davon ausgehen kann, daß sie sich nicht grundsätzlich von Al_2O_3 un-

terscheiden. Die Keramik SiN könnte sich noch anbieten, jedoch ist auch hier analog zu BN mit einer Dissoziation in Si und N zu rechnen.

Bei Züchtungen aus Flußmitteln kommt die Frage auf, ob nicht noch weitere Verunreinigungen hinzukommen. Indium bzw. Zinn kann in Einkristallen, die mittels einer Fluxtechnik von Stewart [Stew 84] bzw. Batlogg [Batl 84] hergestellt werden, als Einschluß nachgewiesen werden. Die Kristalle erweisen sich nach Angabe der Autoren als nicht supraleitend. Über eine mögliche Verwendung von Cu als Fluxmittel wird im Abschnitt 6.1.2 diskutiert.

4.2.2 Der Schwebeschmelztiegel

Tiegelfreie Methoden sind immer dann angebracht, wenn besonders Wert gelegt wird auf Kristalle „hoher“ Perfektion mit äußerst „geringer“ Verunreinigungskonzentration. Hier soll die bereits in Kap. 2.2.3 beschriebene Schwebeschmelztechnik zum Einsatz kommen. Dabei treten allerdings drei grundsätzliche Probleme auf:

1. Es gelingt nicht durch Anpassung der Schmelzeinwaage und der Generatorleistung eine stabile und vibrationsfrei schwebende Schmelze zu erzeugen. Vielmehr bewegt sich die Schmelze sehr stark, weicht von der sonst nahezu kugelförmigen Gestalt immer mehr ab, bis die Schmelze mehrfach den wassergekühlten Kupfertiegel kontaktiert. Dadurch verliert sie immer mehr Wärmeenergie, so daß es schließlich bei zu großen Schmelzeinwaagen zur Erstarrung kommt. Die Verwendung eines im Labor selbst entwickelten Schwebeschmelztiegels mit kleinerem Innendurchmesser führt zu deutlich stabileren Schmelzen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß Schmelzen gleichen Gewichts in beiden Tiegeln eine unterschiedliche Form einnehmen. Zu geringe Schmelzeinwaagen können im großen Schwebeschmelztiegel mangels Masse keine Kugelform einnehmen, die mit den Innenabmessungen des Tiegels übereinstimmen. Die Schmelze zieht sich hantelförmig zusammen und ändert ständig ihre äußere Form. Größere Einwaagen führen dazu, daß die Form der Schmelze mehr zylinderförmig mit halbkreisförmigen Enden ist. Tendenziell sind solche

Schmelzen, falls es überhaupt gelingt, sie aufzuschmelzen, am stabilsten in ihrem Schwebeverhalten. Trotz maximal möglicher Schmelzeinwaage im kleinen Schwebeschmelztiegel ist eine Schmelze von $CeCu_2Si_2$ für die Züchtung von Einkristallen zu instabil.

In Kap. 6.2 wird ein Versuch unternommen, „Stabilitätskriterien“ zu erstellen, die mit den unternommenen Experimenten in Einklang zu bringen sind.

2. Ein zweites Problem ist die unkontrollierbare Vergrößerung des Kristalldurchmessers bereits zu Beginn des Züchtungsexperimentes. Da der Wärmetransport im wesentlichen (siehe Abb. 2.17) durch Abstrahlung über die Oberfläche des bereits gewachsenen Kristalls erfolgt, wird dieser immer stärker gekühlt, und sein Durchmesser wächst weiter an. Eine Erhöhung der Hochfrequenzleistung ist nur bis zur Maximalleistung (30kW) möglich, führt aber auch zu instabilerem Schweben (siehe Punkt 1.) und stärkerer Verdampfung der Komponente mit dem höchsten Dampfdruck (Kupfer) (siehe Punkt 3.).
3. Damit ist auch das Problem der Kupferverdampfung angesprochen. Bei Züchtung aus heißen Tiegeln besteht prinzipiell die Möglichkeit, Tiegel und weiteres apparatives Zubehör in einer Kammer zu kapseln, deren Wandung auf einer Temperatur liegt, die größer oder gleich der Schmelztemperatur ist. Somit stellt sich der Gleichgewichtsdampfdruck von Cu über der Schmelze ein. Die Verwendung eines kalten Tiegels führt aber dazu, daß sich ständig Kupfer an den wassergekühlten Wänden niederschlägt und so dem System kontinuierlich Kupfer entzogen wird. Auf diese Problematik wird noch näher in Kap. 4.4 eingegangen.

Zur Schaffung einer stabiler schwebenden Schmelze wird in dieser Arbeit, erstmals in Kombination mit dem Schwebeschmelztiegel, vorgeschlagen, die Schmelzoberfläche zusätzlich aufzuheizen. Dadurch verliert die Schmelze weniger Wärmeenergie durch Strahlung, weniger Hochfrequenzenergie wird benötigt, die Schwebhöhe wird reduziert und eine stabil schwebende Schmelze kann erreicht wer-

den.

Mit höheren Leistungen und zusätzlicher Heizung des Keims läßt sich auch das anfängliche Dickenwachstum verhindern. Die spezielle Verwirklichung dieses Konzeptes wird in Kap. 5 vorgestellt.

4.3 Schmelzzusammensetzung und Wachstumsgeschwindigkeit

Im Falle der Züchtung von $CeCu_2Si_2$ spielen Schmelzzusammensetzung und Wachstumsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle. Beide Größen sind, wie im folgenden gezeigt wird, korreliert.

4.3.1 Einwaage beim Bridgmanverfahren

Von mehreren Arbeitsgruppen [Braun 85, Bach pM] wird bestätigt, daß das Schmelzverhalten inkongruent ist. Wegen der Unkenntnis über den Verlauf der Liquiduskurve und der Konoden im Phasendiagramm ist es aber nicht möglich, die Konzentration anzugeben, bei der bei Erreichen der Liquiduskurve $CeCu_2Si_2$ ausgeschieden wird.

Stöchiometrische Einwaage

Anfänglich wird eine Zusammensetzung gewählt, die der Stöchiometrie des $CeCu_2Si_2$ entspricht. Einkristalle, die in einem modifizierten Bridgmanverfahren in Al_2O_3 -Tiegeln hergestellt werden, erweisen sich bei ersten Untersuchungen als nicht supraleitend [Ass 84]. Cordier [Ass 84] kann in röntgenographischen Analysen nachweisen, daß Kristalle, die aus stöchiometrischer Schmelze gezüchtet werden, nur $90 \pm 5\%$ der erwarteten Cu-Konzentration aufweisen. Wegen dieser Erkenntnisse erscheint eine Schmelzzusammensetzung mit Cu-Überschuß durchaus sinnvoll.

Auf Grund der zu kleinen Proben ($1 \cdot 1 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$) liefern Dichtebestimmungen mit einer Auftriebsmethode oder Versuche einer quantitativen chemischen

Analyse [Scho pM] keine brauchbaren Ergebnisse bezüglich des Kupfergehaltes.

Nichtstöchiometrische Einwaage

Einkristalle, die nach Bridgman aus einer Schmelze gezüchtet werden, der 26% mehr Cu zugesetzt wird, sind tatsächlich supraleitend [Ass 84]. Allerdings weicht die Elektronendichte an den Cu-Plätzen nicht signifikant von der ab, die man bei Kristallen feststellt, die aus stöchiometrischer Schmelze gezüchtet werden. Um den Einfluß der Cu-Einwaage und damit indirekt auch der Cu-Besetzung auf die supraleitende Sprungtemperatur systematisch zu untersuchen, werden Kristalle aus Schmelzen gezüchtet, deren Cu-Überschuß zwischen 0% und 40% variiert. Untersuchungen daran werden in Kap. 7.2.1 vorgestellt.

4.3.2 Einwaage beim Czochralskiverfahren

Die bisher bei der Bridgman-Technik gewonnenen Erkenntnisse werden auf die im folgenden geschilderten Züchtungsversuche nach dem Czochralskiverfahren unter Benutzung des Schwebeschmelztiegels übertragen.

Nichtstöchiometrische Einwaage

Erste Versuche zeigen, daß bereits Schmelzeinwaagen mit 7% Cu-Überschuß bei Züchtung mit hoher Wachstumsgeschwindigkeit (8-12 mm/h) zu Cu-Ausscheidungen in $CeCu_2Si_2$ führen. Diese sind besonders eindrucksvoll nachzuweisen am Beispiel der isostrukturellen Vergleichssubstanz $CeCu_2Ge_2$. Wie Abb. 4.8 zeigt, wächst die Substanz lamellenförmig in Schichten. Solche Strukturen sieht man deutlich nach dem Abschleudern des wachsenden Kristalls von der Schmelze.

Abb. 4.9 zeigt eine Aufsicht senkrecht zur Schichtenstruktur. Abgeplatzte Bereiche lassen deutlich Kupferausscheidungen zwischen der oben liegenden Schicht und der sich darunter befindlichen erkennen. Das Wachstum dieser Substanz neigt offenbar zu Instabilitäten, wie sie in Kap. 2.1.3 beschrieben wurden. Trotz der guten Durchmischung der Schmelze im Hochfrequenzfeld

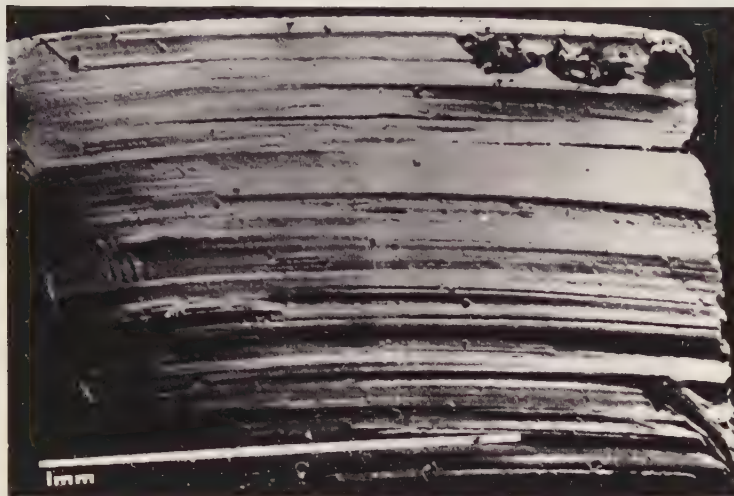


Abbildung 4.8: Schichtenwachstum bei $CeCu_2Ge_2$



Abbildung 4.9: Cu-Ausscheidungen in $CeCu_2Ge_2$, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links), Cu-Verteilung (Mikrosonde) (rechts)

wird offensichtlich die intrinsische Verunreinigung Cu nicht von der Wachstumsfront wegtransportiert, was in der Grenzschicht diffusiv erfolgt, sondern scheidet sich heterogen verteilt im Kristall aus. Dabei kommt es zur Ausbildung einer regelmäßigen Schichtenstruktur mit Cu-Ausscheidungen zwischen den Schichten. Der Umschlag des Wachstums von einer planaren Wachstumsfront in eine zellulare oder lamellenförmige auf Grund der konstitutionellen Unterkühlung kann bei gleichbleibendem Temperaturgradienten vor der Wachstumsfront (siehe Kap. 2.1.3) nur durch Verringerung des Cu-Überschusses oder der Wachstumsgeschwindigkeit vermieden werden.

Kristalle aus Schmelzeinwaagen mit bis zu 2% Cu-Überschuß enthalten phasenreines $CeCu_2Si_2$. Bei höherem Cu-Überschuß nimmt der Anteil der Fremdphasen, vor allem Ce_2CuSi_3 immer mehr zu (siehe Abb. 4.11). Oberhalb von + 10% wird nur noch Ce_2CuSi_3 gebildet.

Stöchiometrische Einwaage

Im Rahmen der Untersuchung über den Existenzbereich der Struktur $CeCu_2Si_2$ am Schmelzpunkt der Verbindung wird auch die Züchtung aus stöchiometrischer Schmelze durchgeführt. Bei Züchtung mit Wachstumsgeschwindigkeiten von 1-3mm/h lassen sich phasenreine Einkristalle herstellen, die *keine* lamellenförmigen Strukturen mit Cu-Ausscheidungen aufzeigen (siehe Abb. 4.10). Die Tatsache, daß sich $CeCu_2Si_2$ auch aus stöchiometrischer Schmelze ziehen läßt, steht offensichtlich im Widerspruch zu den Ergebnissen von [Braun 85, Bach pM], nach denen das Schmelzverhalten inkongruent ist. Im Abschnitt 6.1.2 wird versucht, diesen scheinbaren Widerspruch zu klären.

4.3.3 Festlegung der Wachstumsgeschwindigkeit

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist möglichst gering zu halten, um die Diffusionsvorgänge zu ermöglichen, die für die Einhaltung einer planaren Wachstumsfront erforderlich sind. Eigene Untersuchungen ergeben, daß Wachstumsgeschwindigkeiten von ca. 3mm/h nicht überschritten werden dürfen. Kristalle, die mit höheren Geschwindigkeiten gezüchtet werden (6mm/h), enthalten im

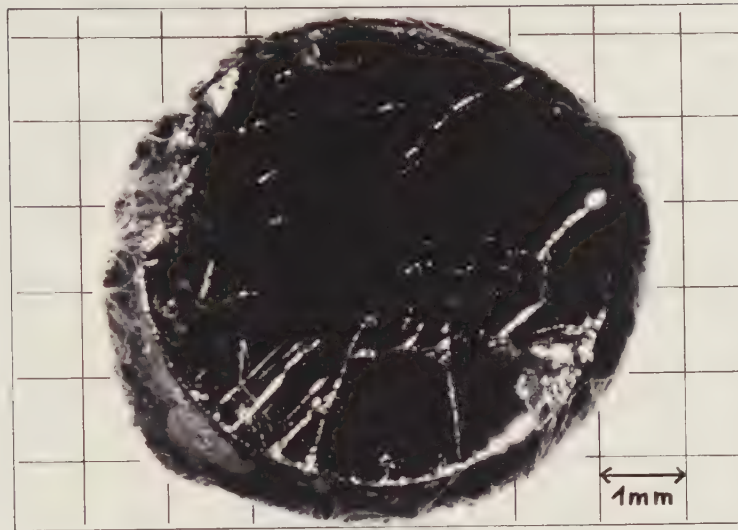


Abbildung 4.10: Kristallkörner ohne lamellenförmige Strukturen im Lichtmikroskop

wesentlichen Ce_2CuSi_3 und andere Fremdphasen, die nicht zu identifizieren sind [Frie 88] (siehe Abb. 4.12).

Wachstumsgeschwindigkeiten höher als 3 mm/h führen außerdem zur Ausprägung der bereits erwähnten Schichtenstruktur. Die Cu-Ausscheidungen können Ursache für eine mögliche Rißbildung entlang der Schichten sein. Somit ist es einsichtig, warum die von Onuki et al. [Onuki 84] mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 15mm/h (!) gezogenen Kristalle nie für die von den Autoren angekündigten Ultraschallexperimente brauchbar waren.

Wachstumsgeschwindigkeiten kleiner als 1mm/h sind nicht mehr praktikabel, weil die Züchtungsdauer zu lang wird. Dadurch besteht die Gefahr, daß auf Grund der nicht zu vermeidenden Cu-Verdampfung die Stöchiometrie so stark geändert wird, daß sich kein $CeCu_2Si_2$ mehr bildet.

4.4 Reduzierung der Verdampfungsverluste

Um die angesprochenen Änderungen in der Stöchiometrie weitgehend zu verhindern, muß die Cu-Verdampfung auf ein Minimum reduziert werden.

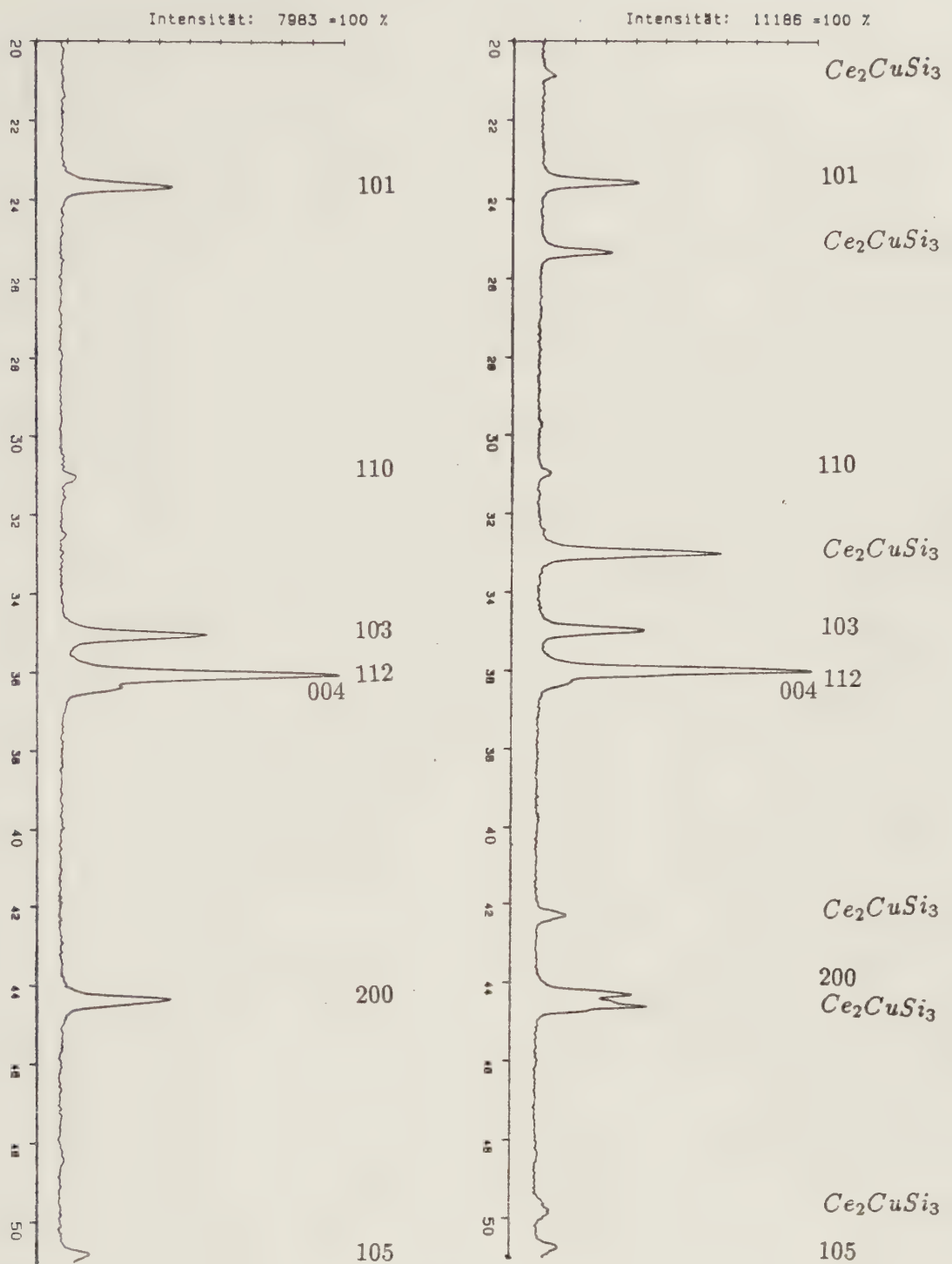


Abbildung 4.11: Diffraktometermessung für Schmelzeinwaagen mit 2% (links) und 4% Cu-Überschuß (rechts)

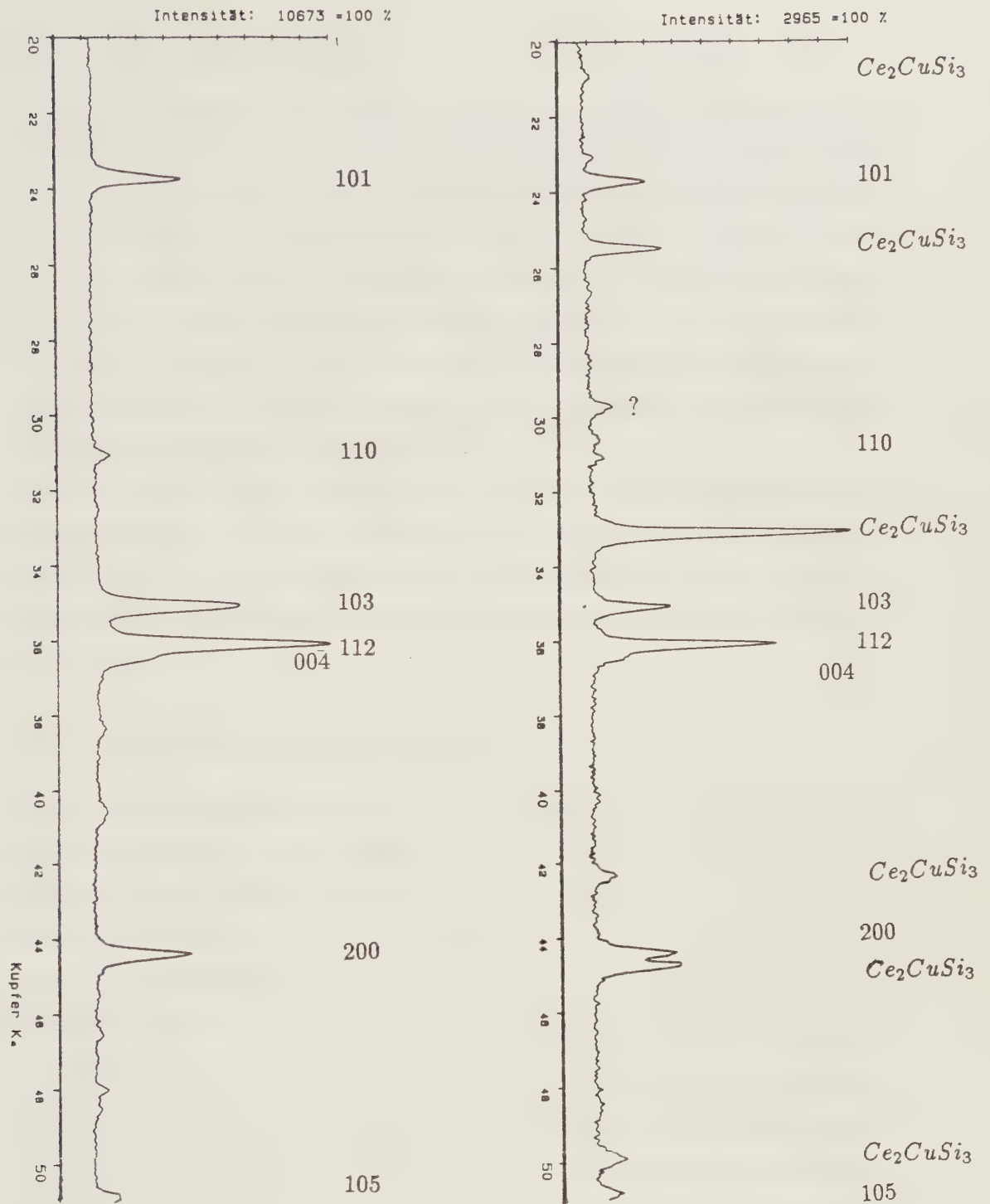


Abbildung 4.12: Diffraktometermessungen für Wachstumsgeschwindigkeiten 3mm/h (links) und 6mm/h (rechts)

4.4.1 Der Kamineffekt

Ein wesentlicher Schritt zur Reduzierung der Verdampfungsverluste erfolgt durch Unterbindung oder Verringerung der Konvektion in der Züchtungskammer. Die Atmosphäre steigt über der heißen Schmelze auf und sinkt an den wassergekühlten Wänden nieder, um erneut zur heißen Schmelze gesaugt zu werden. Diese Konvektion läßt sich dadurch unterbinden, daß sich die zwischen Hochfrequenzspule und Schwebeschmelztiegel aus Isolationsgründen befindliche Quarzröhre mittels eines Rundschnurringes aus Perbunan oder eines Teflonbandes so gedichtet wird, daß keine kalte Atmosphäre mehr von unten durch die Schlitzte des Schwebeschmelztiegels einströmen kann.

Die Verluste, die mit Kamineffekt ca. 1 % der Cu-Einwaage pro Stunde betragen, können nur durch Unterbindung dieser Konvektionsströmung auf ca. 0,1% bezogen auf die Cu-Einwaage pro Stunde reduziert werden. Dadurch ändert sich die Cu-Konzentration innerhalb einer Züchtungsdauer von 24 Stunden um ca. 2% .

4.4.2 Das Mehrkammersystem

Zusätzlich zur Unterbindung der Konvektion lassen sich die Verdampfungsverluste durch Installation einer Quarzglocke über dem Schwebeschmelztiegel (siehe auch Kap. 5) einschränken. Diese verhindert ein Aufsteigen der Gasmassen und sorgt dafür, daß sich ein konstanter Cu-Dampfdruck über der Schmelze einstellt.

Die Verdampfungsverluste werden mit diesen beiden Maßnahmen auf ein Minimum reduziert, die Niederschläge an den gekühlten Teilen des Systems sind in Kauf zu nehmen. Die Wachstumsgeschwindigkeit und damit die Zeitdauer der Züchtung muß dann aber so gewählt werden, daß die Stöchiometrieänderung durch die Cu-Verdampfung so gering bleibt, daß weiterhin $CeCu_2Si_2$ kristallisiert. Hiermit wird deutlich, welchen gegenseitigen Einfluß Schmelzzusammensetzung, Wachstumsgeschwindigkeit und Verdampfungsverluste aufeinander haben.

4.5 Beeinflußung der Keimauslese

Das geeignetste Keimausleseverfahren bei der Kristallzüchtung nach Czochralski ist die Methode des Dünnhalsziehens (siehe Kap. 2.2.2). Leider ist dieses Verfahren bei Verwendung des Schwebeschmelztiegels nur mit Einschränkungen anwendbar. Die Möglichkeit der Anwendung hängt in erster Linie vom Schmelzpunkt der Substanz ab und damit von der Frage, ob Wärmeleitung oder -strahlung den Wärmetransport bestimmen.

Bei Verwendung einer zusätzlichen Heizquelle oberhalb der Schmelze läßt sich über die Temperatur des Nachheizers der Durchmesser des wachsenden Kristalls in Maßen regulieren, ein Dünnhals mit einem Durchmesser $< 1\text{ mm}$ jedoch nicht erreichen. Deshalb müssen andere Methoden der Keimauslese gefunden und systematisch untersucht werden.

4.5.1 Schraubenzieherförmiger Keim

Substanzen, deren Atome in der Elementarzelle vorwiegend in Schichten oder Ketten angeordnet sind, wachsen wegen der Anisotropie der Wärmeleitung in der Regel parallel zu den Schichten. Sehr gut bewährt hat sich bei diesen Systemen die Verwendung eines Wolframstabes, dessen unteres Ende in der Form eines Schraubenziehers angeschliffen ist [Herr 81]. Bei Eintauchen einer solchen Kante in die Schmelze ist das Temperaturprofil rund um die Eintauchstelle nicht mehr zentrosymmetrisch sondern axial verzerrt. Beim Kristallwachstum setzen sich Körner durch, deren Orientierung so gestaltet ist, daß die Schichten (die a-b-Ebene) parallel zur Kante ausgebildet sind. Das Wachstum erfolgt in allen Fällen immer senkrecht zur c-Richtung.

Dies läßt sich an einer Aufnahme der polierten Kristalloberfläche mit dem Ultraschallmikroskop erkennen (siehe Abb. 4.13). Alle Körner haben nahezu die gleiche Helligkeit und dem zu Folge ähnliche elastische Eigenschaften, die wiederum von der Orientierung abhängen.

Die Tatsache, daß die Schichten parallel zur Wachstumsisothermen wachsen, läßt sich dadurch belegen, daß Zuchtkörper, die mit vorgegebener Rotation



Abbildung 4.13: Verschiedene Kristallkörner im Ultraschallbild

aus der Schmelze gezogen werden, polykristallin wachsen. Der äußere Rand ist dabei nicht mehr rund, sondern von der Gestalt eines Polygonzuges, wobei jeder Teilabschnitt dieses Polygonzuges von einem Korn gebildet wird.

Durch Laue-Aufnahmen und den Vergleich mit den berechneten Diagrammen läßt sich beweisen, daß die Körner in (100)-Richtung wachsen oder mit ihr einen Winkel von bis zu 20° einschließen (siehe Abb. 4.14).

4.5.2 Geschlitzter Keim

Eine andere Möglichkeit der Keimauslese geht auf Mateika zurück [Matei 77]. Bei diesem Verfahren wird der Keim am unteren Ende einige Millimeter eingeschlitzt. Die Schmelze dringt in diesen Schlitz auf Grund der Kapillarwirkung ein. Die Kristallisation soll dann so erfolgen, daß die a-b-Ebene parallel zum Schlitz liegt.

Leider hat sich diese Methode nicht bewährt, da die mittels Funkenerosion geschlitzten Wolframstäbe offensichtlich von der Schmelze angegriffen werden. Der ehemals zylindrische Stab wird von der Schmelze angelöst und der Schlitz keilförmig erweitert (siehe Abb. 4.6 (vorher—nachher)).

Die Verwendung eines anderen Materials als Keim scheint daher ratsam.

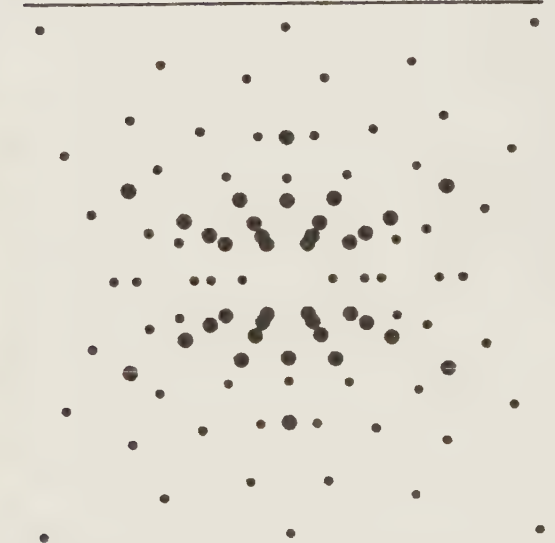
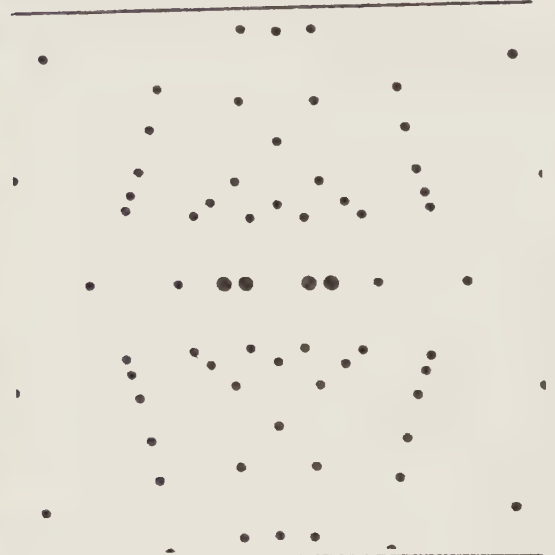
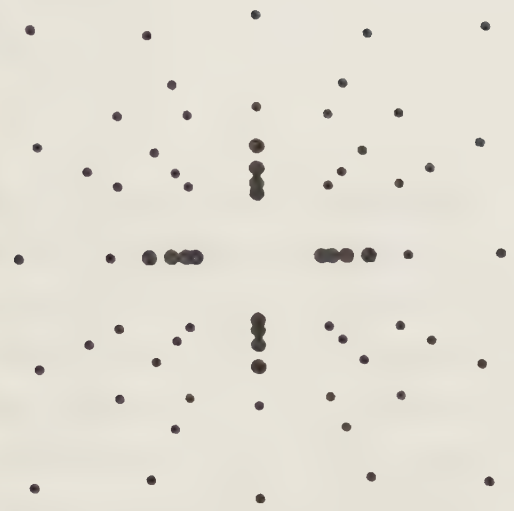
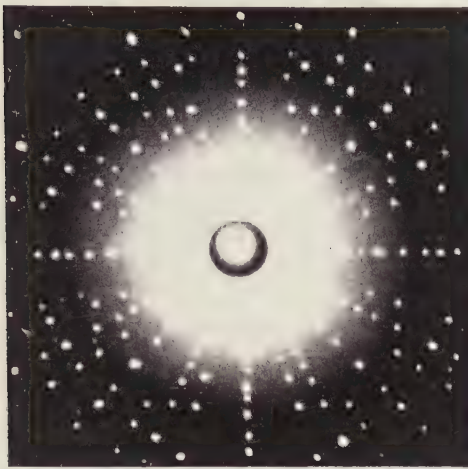


Abbildung 4.14: Laue-Diagramme [001],[100],[110] (links) und dazugehörige Berechnungen (rechts)

4.5.3 Keim aus $CeCu_2Si_2$

Will man Verunreinigungen durch den Keim ausschließen oder liegt bereits Material in einkristalliner Form vor, ist es sinnvoll, als Keim arteigenes Material zu verwenden. Unter Verwendung eines W-Keimes wird ein längeres polykristallines Stück gezüchtet, das dann als Keim in einem neuen Experiment Verwendung findet. Dieser Keim verbleibt in der Züchtungskammer, nur die Schmelze wird gewechselt. Führt man dieses Verfahren mehrfach nacheinander durch, so wird die Verunreinigung mit Wolfram sukzessive geringer. Es hat vor allem den Vorteil, daß der Keim nicht in einem speziellen Halter befestigt werden muß.

Kapitel 5

Der experimentelle Aufbau

In diesem Kapitel soll zuerst der Aufbau kurz dargestellt werden, mit dem es erstmals gelingt, supraleitende Einkristalle herzustellen. Diese kristallisieren in Form dünner Schichten mit einigen Millimetern Kantenlänge und einer Dicke von einigen Zehntel Millimetern.

Danach werden spezielle Verfahren vorgestellt, denen alle eine zusätzliche Strahlungsheizung der Schmelze im Schwebeschmelztiegel von oben gemeinsam ist. Die Reihenfolge der Darstellung ist historisch bedingt.

5.1 „Konservative“ Methoden

Materialpräparation

Die Ausgangsmaterialien Ce (Reinheit 4N, Hersteller UMP) und Cu (5N, UMP) werden vorbehandelt: Die Oxidschicht des Ce wird abgefeilt, die Oberfläche von Cu mit konzentrierter Salpetersäure geätzt. Zusammen mit Si (Halbleiterqualität, Wacker) wird ein stöchiometrisches Gemenge der Ausgangssubstanzen erstellt. Die Synthese von $CeCu_2Si_2$ erfolgt in einem elektrischen Lichtbogenofen unter 1 bar Argonatmosphäre auf einer wassergekühlten Kupferplatte. Diese Art der Vorreaktion ist wegen der stark exothermen Reaktion erforderlich. Das vorreagierte Schmelzgut wird im Schwebeschmelztiegel homogenisiert. Der Gewichtsverlust ist insgesamt kleiner als 0,2% .

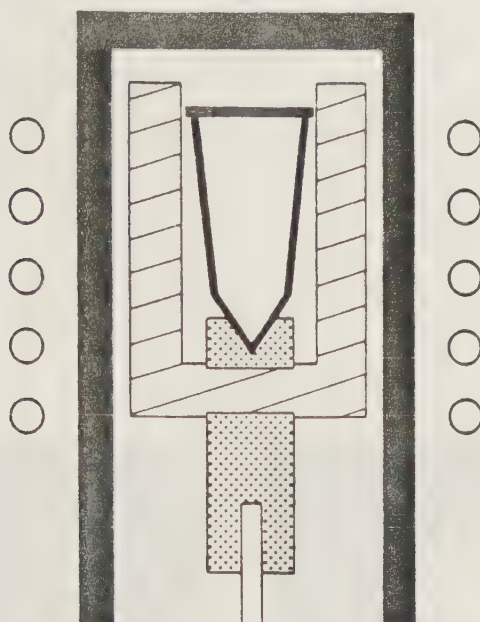


Abbildung 5.1: Aufbau für Anwendung der Bridgman-Technik

Kristallzüchtung

Die synthetisierte Verbindung wird mechanisch zerkleinert und in einen Spitztiegel aus Al_2O_3 eingefüllt. Dieser wird in ein Graphitrohr eingebracht, wobei als Abstandshalter kleine Stücke aus BN verwendet werden, da im Experiment die Kontakttemperatur von Al_2O_3 und Kohlenstoff ($1500^\circ C$) erreicht wird. Nach der Methode von Bridgman wird dieser Aufbau mit einer Geschwindigkeit von 5-10 mm/h aus der heißen Zone (ca. $1600^\circ C$) abgesenkt. Die Züchtung wird in einer wassergekühlten Züchtungskammer der Firma ADL durchgeführt. Um Strahlungsverluste zu vermeiden und um einen möglichst homogenen Temperaturgradienten zu erzielen, erfolgt die Absenkung in einem geschlossenen Rohr aus Al_2O_3 . In Abb. 5.1 wird der Aufbau schematisch dargestellt.

Nach dem Aufbrechen des Tiegels lassen sich Kristalle mit typischen Dimensionen von $2 \cdot 2 \cdot 0,1 mm^3$ aus der Charge mit Rasierklinge und Pinzette herauspräparieren. Die Proben werden im Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalyse und im Röntgendiffraktometer untersucht. Die in früher hergestellten polykristallinen Proben gefundenen Cu-reichen, Ce-armen Fremdphasen mit Si-Ausscheidungen können in den Einkristallen *nicht* nachgewiesen werden (siehe Abb. 5.1). Für weitergehende Untersuchungen bezüglich des Al-Gehaltes sind die Proben zu klein, um gesicherte Ergebnisse zu erhalten.

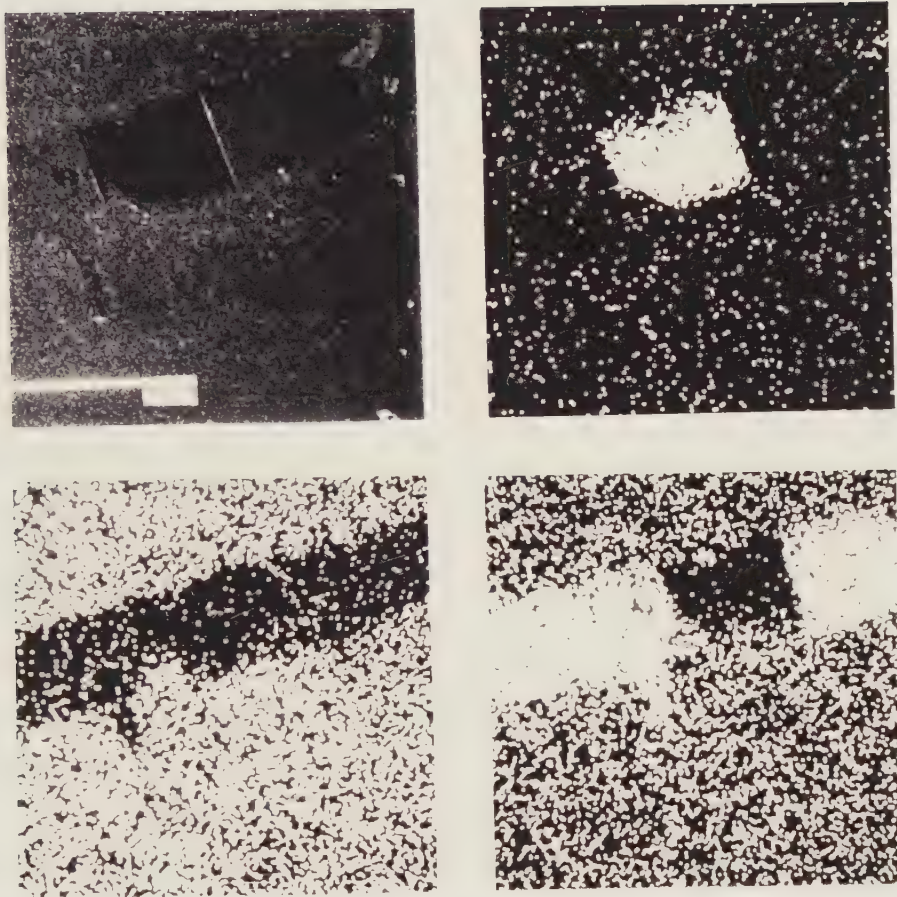


Abbildung 5.2: $CeCu_2Si_2$ mit streifenförmigen Cu-reichen (rechts unten), Ce-armen (links unten) Fremdphasen und Si-Ausscheidungen (rechts oben)

Ähnlich große Kristalle lassen sich durch Abschrecken der Schmelze im Schwebeschmelztiegel (Abkühlzeit $\sim$ Sekunden) erhalten. Dieses Verfahren ermöglicht es, rasch viele Kristalle zu produzieren, die in Schmelzen mit unterschiedlicher Kupferkonzentration erstarren. Allerdings ist die Kupferkonzentration im Kristall nicht die gleiche wie in der Schmelze. Dies ergibt sich zwangsläufig aus dem inkongruenten Schmelzverhalten von $CeCu_2Si_2$ (siehe Kap. 4.1.2).

Die Kristalle aus Schmelzen unterschiedlicher Ausgangszusammensetzung schaffen eine Grundlage für die Untersuchung der Abhängigkeit des Auftretens der Supraleitung und deren Sprungpunkt von der Schmelzzusammensetzung [Rauch 86] (siehe auch Kap. 7.2.1). Bei diesem Herstellungsverfahren muß man mit Kristallen geringer Dimensionen auskommen, dafür ist aber die Gewähr gegeben, daß Verunreinigungen durch Tiegelmaterialein ausgeschlossen sind. Dies ist insbesondere erforderlich, weil bekannt ist, daß bereits geringste Spuren anderer Elemente, wie zum Beispiel 1 Mol% Rh auf Cu-Plätzen die Supraleitung zerstören [Spill 83].

5.2 Der nicht regelbare Nachheizer

Im letzten Absatz des Kap. 4.2.2 wird darauf hingewiesen, daß eine Verwendung des Schwebeschmelztiegels zur Züchtung nach Czochralski nur bei zusätzlicher Verwendung einer Heizung des Keims und der Schmelze von oben möglich ist.

Eine einfache und erfolgreiche Methode ist die Installation eines zylinderförmigen gebogenen Bleches aus Wolfram an der oberen Innenseite des Schwebeschmelztiegels (siehe Abb. 5.3). Drei kurze Wolframstäbe werden am oberen Rand des Ringes im Winkelabstand von ca 120° mit ihrer Längsachse nach außen mittels Punktschweißen befestigt. Diese Konstruktion wird so auf den Schwebeschmelztiegel gelegt, daß der Ring sich innerhalb der Mulde des Tiegels befindet. Der Ring selbst berührt den Schwebeschmelztiegel nicht. Das gleiche Hochfrequenzfeld, das die Einwaage zum Schmelzen und zum Schweben bringt, koppelt auch in den Wolframring ein und heizt ihn auf ca. $2000^\circ C$ auf (siehe Abb. 5.4). Die geeignete Nachheizertemperatur läßt sich durch Wahl der Dicke des Wolf-

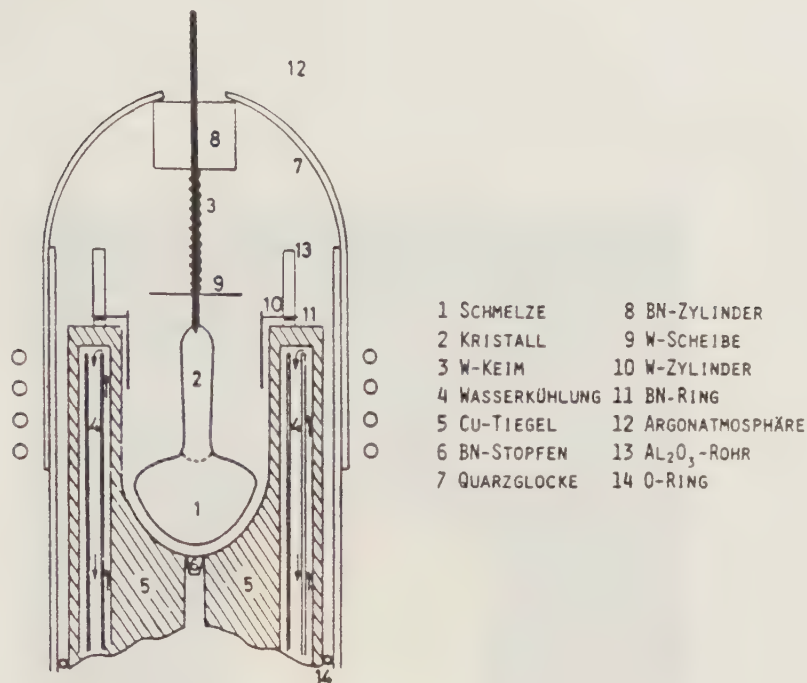


Abbildung 5.3: Aufbau mit nicht regelbarem Nachheizer

rambleches (hier: 0,1mm) einstellen. Die Kopplung von Schmelz- und Nachheizertemperatur über die Leistung des Hochfrequenzgenerators führt aber dazu, daß das Dickenwachstums des Kristalls nicht unabhängig von der Generatorleistung geregelt werden kann (deshalb: *nicht regelbarer Nachheizer*). Der Kristall wächst mit konstantem Durchmesser, eine Verbreiterung ist nur durch eine Reduktion der Nachheizertemperatur während der Züchtung möglich. Dafür ist dieser Aufbau nicht vorgesehen.

Mit diesem Verfahren gelingt es erstmals größere Einkristalle ($1 \cdot 1 \cdot 10 \text{ mm}^3$) herzustellen. Die längste Abmessung, die in Wachstumsrichtung liegt, ist mit Abweichungen von ca. $10\text{-}20^\circ\text{C}$ mit der a -Achse identisch. Der Fremdphasenanteil der Kristalle ist $< 0,1\%$. Qualität und Größe sind ausreichend für Elektronenspinresonanzmessungen und Messung elastischer Eigenschaften mit einer Ultraschall-Kurzpuls-Echo-Methode. Untersuchungen an diesen Kristallen werden in den Kapiteln 7.2.2 und 7.2.3 vorgestellt.



Abbildung 5.4: Züchtung von $CeCu_2Si_2$ aus dem Schwebeschmelztiegel mit nicht regelbarem Nachheizer (induktiv aufgeheizter Wolframring)

5.3 Der regelbare Nachheizer

Der Nachteile des nicht getrennt von der Generatorleistung regelbaren Wolfram-nachheizers soll unter Beibehaltung aller Vorteile durch einen in einem großem Temperaturbereich regelbaren Nachheizer vermieden werden.

Zuerst stellt sich die Frage nach dem Material, aus dem der Nachheizer gefertigt werden soll und dann die Frage nach der Art der Befestigung oberhalb des Schwebeschmelztiegels. Benötigt werden Nachheizertemperaturen in der Größenordnung von 2000°C . Der Aufbau soll selbsttragend konstruiert werden und den aufsteigenden Kupferdämpfen standhalten. Um eine routinemäßige Verwendung zu gewährleisten, ist auf eine gewisse Bruchfestigkeit und Formstabilität Wert zu legen. Da die Geometriedaten im wesentlichen durch die Größe des Schwebeschmelztiegels vorgegeben sind, wird eine Abschätzungsrechnung durchgeführt, um eine Materialauswahl zu ermöglichen. Es gelten die Gleichungen:

$$P = R \cdot I^2 \quad (5.1)$$

und

$$R = \rho \cdot \frac{l}{q} \quad (5.2)$$

Setzt man Gleichung 5.2 in Gleichung 5.1 ein und unterstellt, daß die Leistungsabgabe nur über Strahlung (Gleichung 2.4) erfolgt, so erhält man:

$$T = \sqrt[4]{\frac{\rho(T) \cdot l}{\sigma_{S-B} \cdot q \cdot A} \cdot I^2} \quad (5.3)$$

Will man also möglichst hohe Temperaturen erreichen, so muß man hohe Ströme (I) durch lange (l) Leiterbahnen mit geringem Querschnitt (q) schicken und ein Material aussuchen, dessen spezifischer Widerstand (ρ) bei den gewünschten Temperaturen (T) möglichst groß ist. Da die Konstruktion der Stromzuführung bei Strömen über 100 A zu aufwendig würde, bleibt als in größeren Bereichen frei wählbarer Parameter nur der spezifische elektrische Widerstand.

Eine Verwendung von hochschmelzenden Metallen wie Wolfram und Tantal käme in Frage, da Kupfer Wolfram nicht angreift [Hans 58] und in Tantal

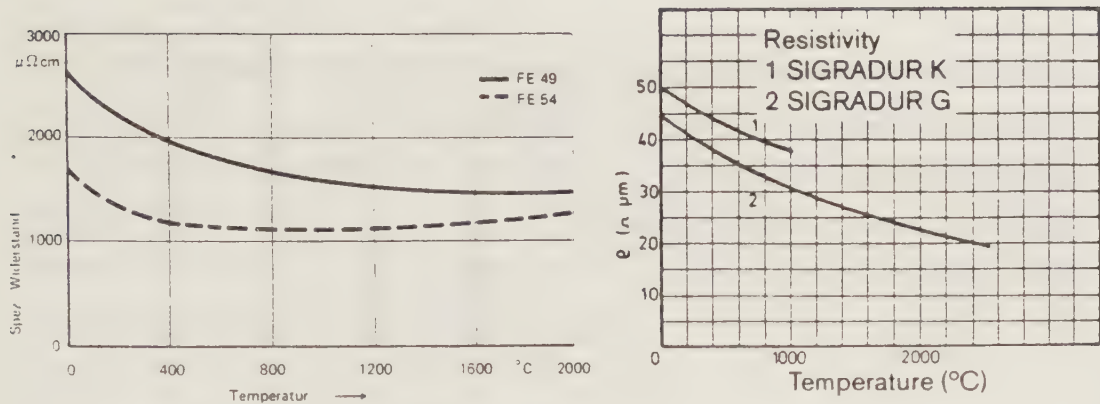


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Graphit (links)[Schu 74] und von Glaskohle (rechts)[Sigri 87]

nur eine sehr geringe Löslichkeit aufweist [Hans 58, Moff 84]. Die Leitungsquerschnitte müßten aber auf Grund des niedrigen Widerstandes so stark verkleinert werden, daß das nach dem Ausheizen versprödete Wolfram leicht brechen und das sehr duktile Tantal bereits beim Aufheizen seine Form nachhaltig ändern würde.

Ein Material, das häufig als Heizelement in Widerstandsöfen verwendet wird, ist Graphit. Nach Hansen [Hans 58] und Elliot [Elli 65] besteht nur eine sehr geringe Löslichkeit von C in geschmolzenem Cu, Shunk [Shunk 69] dagegen gibt die Existenz von C-Cu-Verbindungen an. Der Dampfdruck von Kohlenstoff beträgt bei 2000°C ca. 10^{-5}mbar , damit ist eine Verunreinigung der Schmelze durch Kohlenstoff ausgeschlossen.

Der Widerstand von Graphit nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab und ist anisotrop. Das Temperaturverhalten pyrolytisch hergestellter Glaskohle (amorphes Graphit) ist dagegen weniger stark ausgeprägt. Der spezifische Widerstand ist bei einer Temperatur im Einsatzbereich des Heizelementes (2000°C) ca. um mehr als 50 % größer als der von Graphit. Abb. 5.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Graphit (links) und von Glaskohle (rechts). Glaskohle ist laut Herstellerangabe [Sigri 87] bis zu Temperaturen von 3000°C verwendbar ohne daß Rekristallisation einsetzt. Besonderer Vorteil von Glaskohle ist ihre hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit.

Ein Nachteil ist die schwierige Bearbeitung. Mechanische Methoden selbst unter Verwendung von Diamantwerkzeug führen in der Regel zur Zerstörung des Werkstückes. Wegen der hohen Ausfallquote bei der Vielzahl der Bearbeitungsschritte wird von einer mechanischen Bearbeitung Abstand genommen und statt dessen die Glaskohle in zeitaufwendiger Weise, aber dafür hochpräzise, mittels Funkenerodieren in einem Ölbad bearbeitet.

5.3.1 Der Mantelheizer

Übliche Form eines Widerstandsheizelementes ist die eines mäanderförmig geschlitzten Zylindermantels. Abb. 5.6 zeigt den Größenunterschied zwischen einem herkömmlichen Heizelement aus Graphit und dem fertiggestellten Nachheizer aus Glaskohle. Ausgangsprodukt ist ein zylindrischer Glaskohletiegel mit einer Höhe von ca. 40mm bei einem Durchmesser von ca. 36mm und einer Wandstärke von ca. 2mm. Im ersten Arbeitsschritt wird der Tiegelboden komplett abgetrennt. Der erhaltene Hohlzylinder wird so weiterverarbeitet, daß eine Befestigung möglich ist (siehe Abb. 5.6). Zum Schluß wird der Heizer von beiden Seiten abwechselnd mäanderförmig geschlitzt (siehe Abb. 5.6 (rechts)).

In der Züchtungskammer wird der Nachheizer mit zwei Graphitblöcken an wassergekühlten Stromzuführungen befestigt. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abb. 5.7 dargestellt. Der Nachheizer selbst ist während des Ausheizens bei ca. 1600°C im Hochvakuum in Abb. 5.8 zu sehen. Da die Mantelflächen des Zylinders im wesentlichen nach innen bzw. nach außen strahlen, wird dadurch maßgeblich der Keim bzw. der gewachsene Kristall erwärmt. Die Schmelze schwebt nur bei Nachheizertemperaturen oberhalb von 2000°C merklich stabiler. Zum Schutz des Kristalls vor einem eventuellen Abschmelzen im Innenraum des Nachheizers wird ein Al_2O_3 -Rohr dort installiert (siehe Abb. 5.7). Durch das Einsetzen des Schutzrohres wird die Sicht von oben auf die Phasengrenze fest-flüssig stark behindert. Um trotzdem den Wachstumsprozeß beobachten und damit auch steuern zu können, wird ein Segment des Schwebeschmelztiegels etwas verkürzt, so daß man den Meniskus des eintauchenden Zuchtkörpers sehen kann (siehe auch Abb. 5.8). Die Stromzufuhr erfolgt über einen Leistung-



Abbildung 5.6: Größenvergleich verschiedener Heizelemente aus Graphit (links) und Glaskohle (rechts)

transformator (max. 130 A, Wickungsverhältnis 2,2) dessen Spannungsversorgung (220 V) sich mit einem weiteren Transformator regeln läßt. Bei einem Widerstand von ca. $1,5 \, \Omega$ und einer Fläche von ca. $60 \, \text{cm}^2$ ergibt sich bei einer angelegten Spannung von 120 V und einem durch das Heizelement fließenden Strom von ca. 80 A eine abgegebene Strahlungsleistung von ca. 10 kW. Damit können Temperaturen von 2000°C erreicht werden.

Mit diesem Aufbau werden erstmals Kristalle hergestellt, die in c-Richtung die Abmessungen von 1 mm überschreiten. Eine Begrenzung des Kristalldurchmessers ist durch den Innendurchmesser des Al_2O_3 -Schutzrohres gegeben.

Nachteilig ist nach wie vor der komplizierte Aufbau, die Justierung des erforderlichen Al_2O_3 -Schutzrohres ist diffizil. Die abgegebene Heizleistung wird in erster Linie zum Aufheizen des Keims verwendet und nicht zur Reduzierung der Abstrahlungsverluste durch die Schmelzoberfläche.

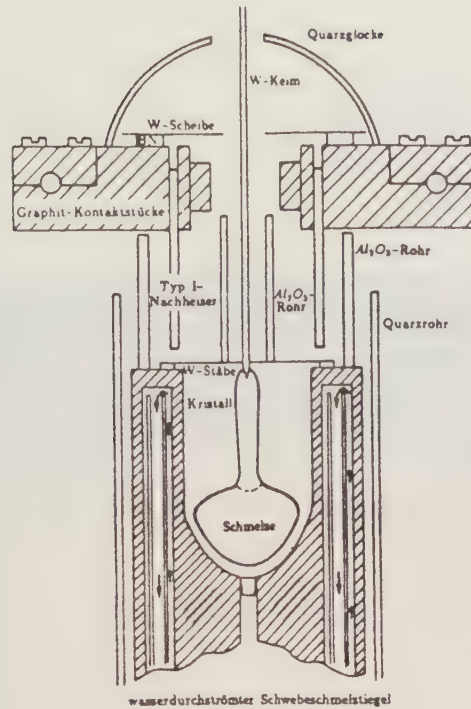


Abbildung 5.7: Aufbau mit dem regelbarem Mantelheizer

5.3.2 Der Stirnflächenheizer

Eine effiziente Zusatzheizung der Schmelzoberfläche wird durch eine strahlende Fläche direkt oberhalb der Schmelze erreicht. Diese Idee kann mit dem bisher als Ausgangsprodukt verwendeten Glaskohletiegel realisiert werden, wenn der Tiegelboden, also die Stirnfläche, als strahlende Fläche verwendet wird.

Ein solcher Nachheizer wird wie folgt hergestellt: Der Glaskohletiegel wird mit Ausnahme der Stirnfläche zweifach längs durch Funkenerodieren geschlitzt. In die verbleibenden Hälften wird am oberen, der Stirnfläche abgewandten Rand je ein Loch zur Befestigung erodiert. Senkrecht zu den Schlitten werden knapp unterhalb des Bodens zwei weitere Schnitte durchgeführt, so daß der Boden jetzt nur noch an zwei schmalen Stegen mit seinem Mantel in Verbindung steht. Die Stirnfläche selbst wird dann mit einer eigens angefertigten Elektrode mäanderförmig schlitzt. Die Elektrode ist in Abb. 5.9 dargestellt. Es wird darauf geachtet, daß die Stege möglichst gleich breit sind, um im Betrieb ein gleichmäßiges Temperaturfeld zu gewährleisten. Die wegen der Kreisfläche unvermeidbaren schmalsten, also heißesten Zonen sollen möglichst am Rand lie-

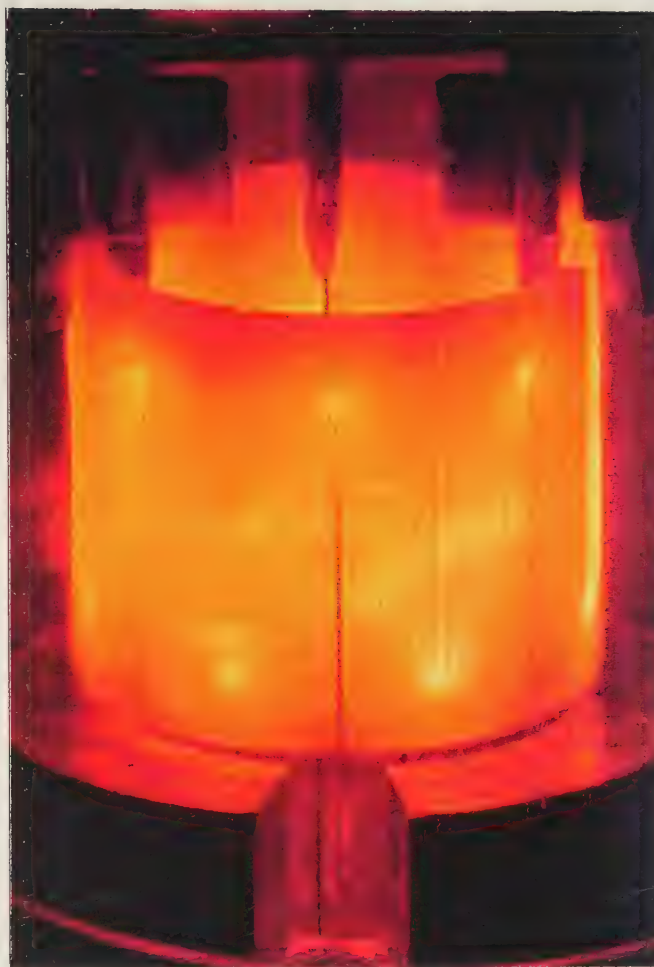


Abbildung 5.8: Mantelheizer bei ca. 1600°C

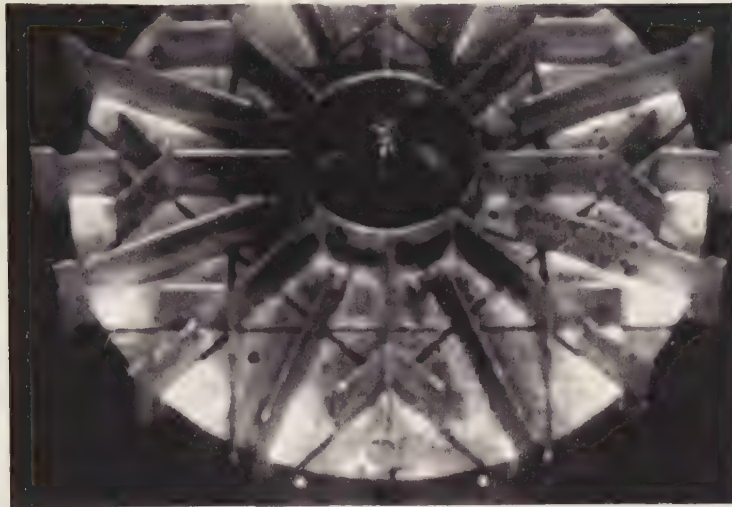


Abbildung 5.9: Stemplelektrode zum Erodieren der Leiterbahnen

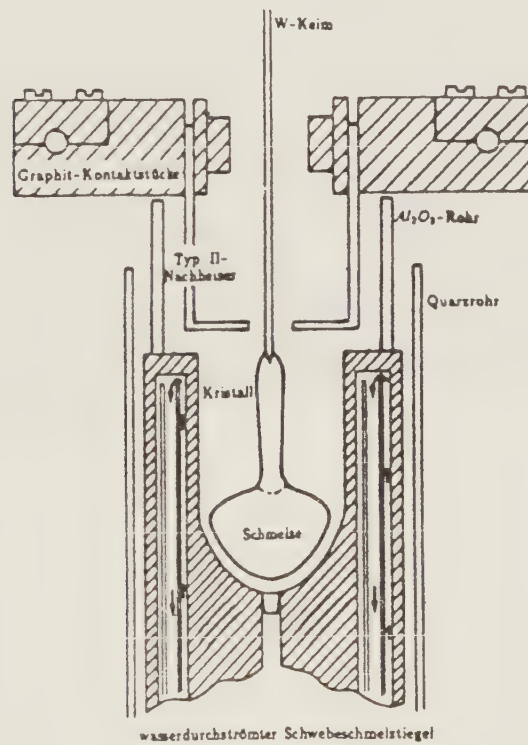


Abbildung 5.10: Aufbau mit Stirnflächenheizer

gen, da dort der Abstand zur konvex gekrümmten Schmelzoberfläche am größten ist. In der Mitte der Stirnfläche befindet sich ein rundes Loch, durch das später der Kristall gezogen wird. Der Aufbau ist in Abb. 5.10 schematisch dargestellt.

Bei Verwendung dieses Nachheizertyps müssen die Anschlußwerte nach einer Abschätzung (Gleichung 5.3) modifiziert werden. Bei einem Widerstand von ca. $0,3 \Omega$ und einer strahlenden Fläche von ca. 18 cm^2 erreicht man durch Änderung des Abgriffs am Leistungstransformator auf ein Wicklungsverhältnis von 4,4:1 bei ca. 30 V einen Heizstrom von ca. 100 A, so daß eine Leistung von ca. 3 kW abgegeben werden kann. Damit sind Temperaturen von 2000°C erreichbar.

Die Schmelze schwebt auch bei deutlich geringerer Temperatur des Stirnflächenheizers (1700°C) stabiler als im Aufbau mit regelbarem Mantelheizer. Das Dickenwachstum des Kristalls läßt sich sowohl über die Leistung des Nachheizers, als auch über die des Hochfrequenzgenerators steuern. Ein gezieltes Dünnhalsziehen ist mit Einschränkungen (Durchmesser $> 3 \text{ mm}$) möglich. Einziges Justierungsproblem ist die Positionierung des Nachheizer zentrisch über dem Schwebeschmelztiegel. Der Keim wird durch das Loch in der strahlenden Fläche hindurchbewegt und in die Schmelze eingetaucht.

Abb. 5.11 zeigt den Stirnflächenheizer in Betrieb, durch die Aussparung in der Bodenmitte wird ein Kristall gezogen. Eine Beobachtungsmöglichkeit des Meniskus an der Phasengrenze flüssig–fest ergibt sich wie bei Verwendung des Mantelnachheizers durch das Loch, das durch Verkürzen eines Segmentes des Schwebeschmelztiegels entsteht.



Abbildung 5.11: Züchtung von $CeCu_2Si_2$ durch die Aussparung des Stirnflächenheizers

Kapitel 6

Erkenntnisse für die Kristallzüchtung

6.1 $CeCu_2Si_2$

6.1.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in den Kapiteln 4 und 5 hergeleiteten und dargestellten Bedingungen für eine Züchtung von $CeCu_2Si_2$ nach Czochralski aus dem Schwebeschmelztiegel werden hier noch einmal zusammengefaßt:

- Eine Züchtung aus oder in heißen Tiegeln ist wegen der Affinität des $CeCu_2Si_2$ zu herkömmlichen Tiegelwerkstoffen nicht möglich. Es scheiden aus:
 - Wolfram,
 - Tantal,
 - Molybdän,
 - Niob,
 - Bornitrid,
 - Al_2O_3 .

Erfolgreich ist eine Züchtung aus schwebender Schmelze, wenn diese noch zusätzlich von oben beheizt wird (siehe letzter Punkt dieser Aufstellung).

- Die Zusammensetzung der Schmelzeinwaage kann stöchiometrisch sein oder einen Cu-Überschuß kleiner als 4% aufweisen. Dabei müssen die Verdampfungsverluste berücksichtigt werden.
- Die Wachstumsgeschwindigkeit darf 3mm/h nicht überschreiten.
- Die Verdampfungsverluste können durch Züchtung in einem Mehrkammersystem und durch Verringerung der Konvektion in der Züchtungskammer um mehr als einen Faktor 10 reduziert werden.
- Eine Keimauslese läßt sich nur in geringem Maße durch Ziehen eines *Dünnhalses* erzielen. Die Schaffung eines nicht zentrosymmetrischen Temperaturprofils mittels eines kantenförmig angeschliffenen Wolframkeims bieten sich als Ausweidlösung an, ebenso wie die Verwendung eines Keims aus arteigenem Material.
- Die schwebende Schmelze läßt sich durch Verwendung von Nachheizern stabilisieren. Folgende Typen werden konstruiert, gebaut und verwendet:
 - nicht regelbarer Nachheizer (induktiv aufgeheizter Wolframring),
 - regelbarer Nachheizer Typ I *Mantelheizer*, im wesentlichen zum Aufheizen des Keims bzw. des gezogenen Kristalls,
 - regelbarer Nachheizer Typ II *Stirnflächenheizer*, im wesentlichen zum Aufheizen der Schmelze.

6.1.2 Beiträge zum „neuen“ Phasendiagramm Ce–Cu–Si in der Umgebung von $CeCu_2Si_2$

Das vorzuschlagende Phasendiagramm soll mit allen bisher veröffentlichten Ergebnissen und den aus dieser Arbeit neu gewonnenen Erkenntnissen konsistent

sein. Es muß erklären können, warum sich $CeCu_2Si_2$ trotz des inkongruenten Schmelzverhaltens aus stöchiometrischer Schmelze ziehen läßt. Gleichzeitig sind Röntgenpulverdiffraktometermessungen bei Temperaturen zwischen $1000^\circ C$ und dem Schmelzpunkt der Verbindung zu berücksichtigen, nach denen die Phase $CeCu_2Si_2$ oberhalb von etwa $1100^\circ C$ wieder zerfällt [Frie 88].

Es wird nach wie vor angenommen, daß $CeCu_2Si_2$ in einer peritektischen Übergangsreaktion gemäß Gleichung 4.1 aus Schmelze, Ce_2CuSi_3 und $CeSi_2$ entsteht. Abb. 6.1 zeigt ein binäres Phasendiagramm mit Peritektikum. Im Gegensatz zur Abb. 2.13 ist das Existenzgebiet der inkongruent schmelzenden Verbindung verbreitert eingezeichnet. Am „Schmelzpunkt“ der Verbindung existiert die Struktur nicht stöchiometrisch, sondern ist an Cu verarmt. Bei stöchiometrischem $CeCu_2Si_2$ sind alle Cu-Plätze besetzt.

Züchtung „nahe“ am thermischen Gleichgewicht

Kristalle, die aus stöchiometrischer Schmelze mit Wachstumsgeschwindigkeiten $< 3\text{mm/h}$ gezüchtet werden, zeigen bereits oberhalb der supraleitenden Sprungtemperatur Eigenschaften in der Suszeptibilität, die auf ein Ausbleiben der Supraleitung schließen lassen [Spill pM]. Dies kann auf Cu-Mangel zurückgeführt werden.

Stöchiometrisches $CeCu_2Si_2$ entsteht nur durch Züchtung aus Schmelzen mit 2-4% Cu-Überschuß.

Bei Züchtung aus Schmelzen mit höherem Cu-Überschuß entsteht $CeCu_2Si_2$ mit anderen fremden Phasen. Übersteigt der Cu-Überschuß 10%, entsteht im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit nur noch phasenreines Ce_2CuSi_3 .

Züchtung „fern“ vom thermischen Gleichgewicht

Beim Nichtgleichgewichtsprozeß *Abschrecken* durchfährt man einen unbekannten Weg im Phasendiagramm vom Gebiet *flüssig* in den Mehrphasenkoexistenzbereich *Schmelze + $CeCu_2Si_2$ +* und friert bei Erreichen der Soliduskurve den dort vorgesehenen Zustand ein.

Aus stöchiometrischen Schmelzen abgeschrecktes $CeCu_2Si_2$ ist an Cu ver-

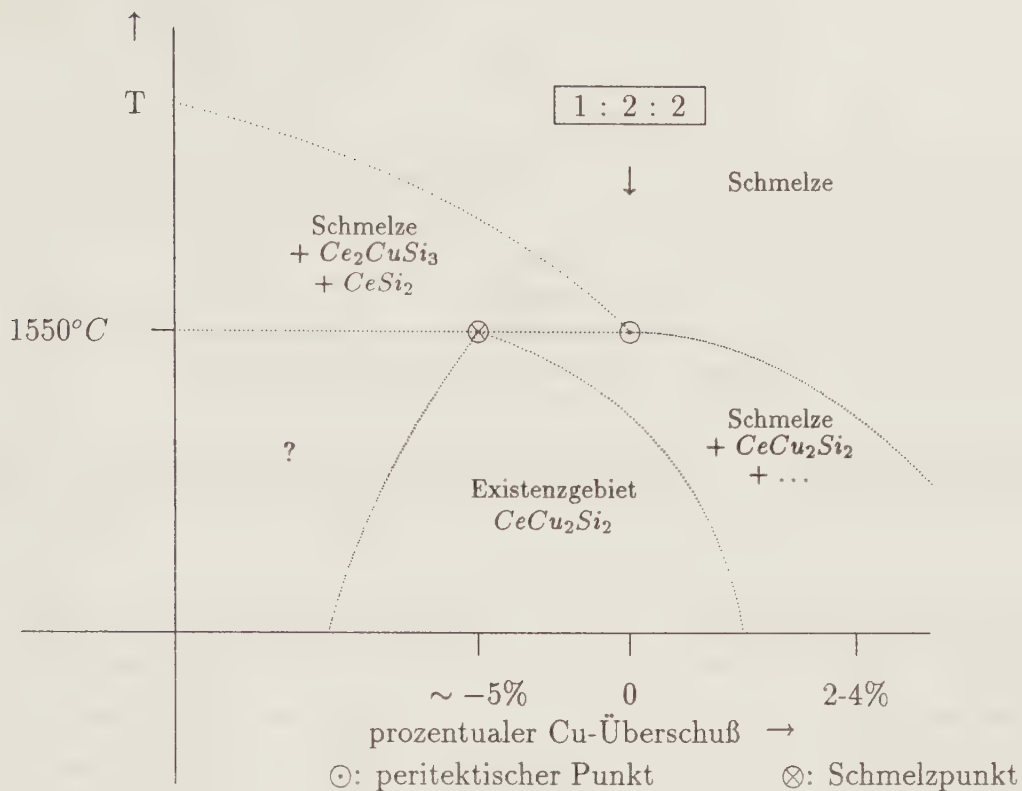


Abbildung 6.1: Bezüglich Ce und Si isotonischer Schnitt durch das „neue“ Phasendiagramm Ce—Cu—Si im Temperaturbereich um 1500°C

armt, stöchiometrisches CeCu_2Si_2 entsteht durch Abschrecken von Schmelzen mit 10-40% Cu-Überschuß. Mit zunehmendem Cu-Überschuß werden die beim Abschrecken im Schwebeschmelztiegel entstehenden Kristalle immer größer. Die Strecke, die in dem angesprochenen Mehrphasenkoexistenzgebiet durchfahren wird, wird immer länger. Damit verbleibt mehr Zeit zur Kristallisation.

Ein Indiz für die Behauptung, daß aus stöchiometrischen Schmelzen gezüchtetes CeCu_2Si_2 an Cu verarmt ist, wird aus den Untersuchungen der supraleitenden Sprungtemperaturen für Kristalle und Polykristalle verschiedener Stöchiometrie gewonnen (siehe Abb. 6.2). Die supraleitenden Sprungtemperaturen sind bei poly- und einkristallinen Proben oberhalb 10% Cu-Überschuß nahezu identisch. Bei Einkristallen verschwindet die Supraleitung schlagartig

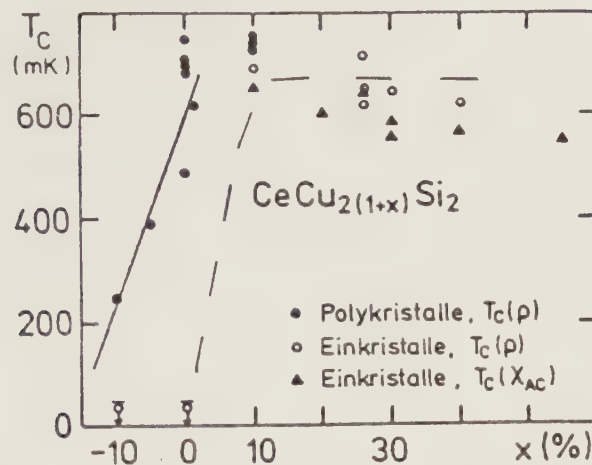


Abbildung 6.2: Übergangstemperatur als Funktion der Cu-Konzentration [Rauch 86]

bei 0% Cu-Überschuß (siehe gestrichelte Linie). Bei polykristallinen Proben [Rauch 86] reduziert sich die Sprungtemperatur ab einem Cu-Mangel von 5% deutlich und müßte, wenn man die Kurve extrapoliert (siehe durchgezogene Linie), bei ca. 20% auf 0 absinken. Daraus kann man schließen, daß beim Abschrecken stöchiometrischer Schmelzen offensichtlich ca. 5% (oder auch mehr) des Kupfers nicht eingebaut werden.

Zu höheren Cu-Überschüssen hin ändert sich die Sprungtemperatur nur wenig, was darauf schließen läßt, daß der Anteil des eingebauten Kupfers nahezu konstant bleibt, und der Rest in der Schmelze verbleibt. Das bedeutet, daß die rechtsseitige Soliduslinie der Phase $CeCu_2Si_2$ dann nach unten abknickt (siehe Abb. 6.3)

Fortsetzung des Phasendiagramms zu tieferen Temperaturen

Um erklären zu können, daß $CeCu_2Si_2$ -Kristalle beim erneuten Aufheizen oberhalb von $1100^\circ C$ wieder zerfallen, wird vorgeschlagen, daß das bei Temperaturen nahe am Schmelzpunkt verbreiterte Existenzgebiet sich zu tieferen Temperaturen wieder verengt (siehe Abb 6.3). Es handelt sich um fest-fest-Phasenumwandlungen, bei denen oberhalb von $1300^\circ C$ Ce_2CuSi_3 und bereits oberhalb $1100^\circ C$ nicht identifizierbare Phasen entstehen [Frie 88].



Abbildung 6.3: Fortsetzung des Phasendiagramm zu tieferen Temperaturen bis 1000°C (schematisch !)

Die nahe am thermischen Gleichgewicht gezüchteten Einkristalle in mm^3 -Größe wandeln sich nur deshalb nicht in andere Phasen um, weil der nachfolgende Temperaturbereich, in dem der Existenzbereich verkleinert ist, so schnell durchfahren wird, daß keine Diffusionsvorgänge mehr möglich sind und der Zustand oberhalb der „Verengungsstelle“ eingefroren wird.

Beim Aufheizen in der Hochtemperaturkammer des Röntgendiffraktometers dagegen bleibt genügend Zeit, die im tatsächlichen Phasendiagramm vorgesehenen Umwandlungen zu vollziehen.

Da die gezüchteten Kristalle beim Passieren des Nachheizers möglicherweise wieder auf Temperaturen im kritischen Bereich aufgeheizt werden, finden nur Einkristalle Verwendung, die aus dem unteren, der Schmelze zugewandten

Bereich stammen. Eine logische Konsequenz ist aber auch, daß Einkristalle mit größeren als den bisher angegebenen Dimensionen mit diesem Verfahren *nicht* gezüchtet werden können.

Aus der Gestalt des Phasendiagramms läßt sich erkennen, daß eine Züchtung von $CeCu_2Si_2$ aus einem Cu-Flux sehr problematisch ist.

Es ist auch nicht weiter verwunderlich, daß bei bisherigen Messungen mittels Differentialthermoanalyse [Bach pM] keine Phasenumwandlungen zwischen Zimmertemperatur und Schmelzpunkt beobachtet werden. Diese Messungen müssen mit Proben einer solchen Stöchiometrie durchgeführt worden sein, die im ganzen Temperaturbereich in den Existenzbereich von $CeCu_2Si_2$ fällt. Dies sind sehr wahrscheinlich Proben mit Cu-Mangel.

6.2 Die Schwebeschmelztechnik

Aus den bei der Züchtung von $CeCu_2Si_2$ gewonnenen Erfahrungen lassen sich für die Kristallzüchtung Erkenntnisse ganz allgemeiner Art gewinnen.

6.2.1 Möglichkeiten und Grenzen des Schwebeschmelzverfahrens

Es hat sich gezeigt, daß es nicht möglich ist $CeCu_2Si_2$ aus dem Schwebeschmelztiegel ohne Zusatzeinrichtungen nach Czochralski zu züchten. Dafür ist ausschließlich das instabile Schwebeverhalten verantwortlich. Es wird vorgeschlagen, als alleinige Ursache dafür die Schwebehöhe anzusehen. Schwebt die Schmelze tief in der Mulde des Schwebeschmelztiegels, dann weist zumindest der dem Tiegel zugewandte Schmelzbereich nahezu Kugelgestalt auf und füllt damit die Mulde bis auf einen dünnen Spalt aus. Schwebt die Schmelze dagegen höher, daß heißt wird der dünne Spalt zwischen Tiegel und Schmelze vergrößert, führen die starken Konvektionsströmungen in der Schmelze zu Formänderungen, da die vom Tiegel induzierten Feldlinien ausweichen können. Somit bleibt zu untersuchen, von welchen Faktoren die Schwebehöhe abhängt.

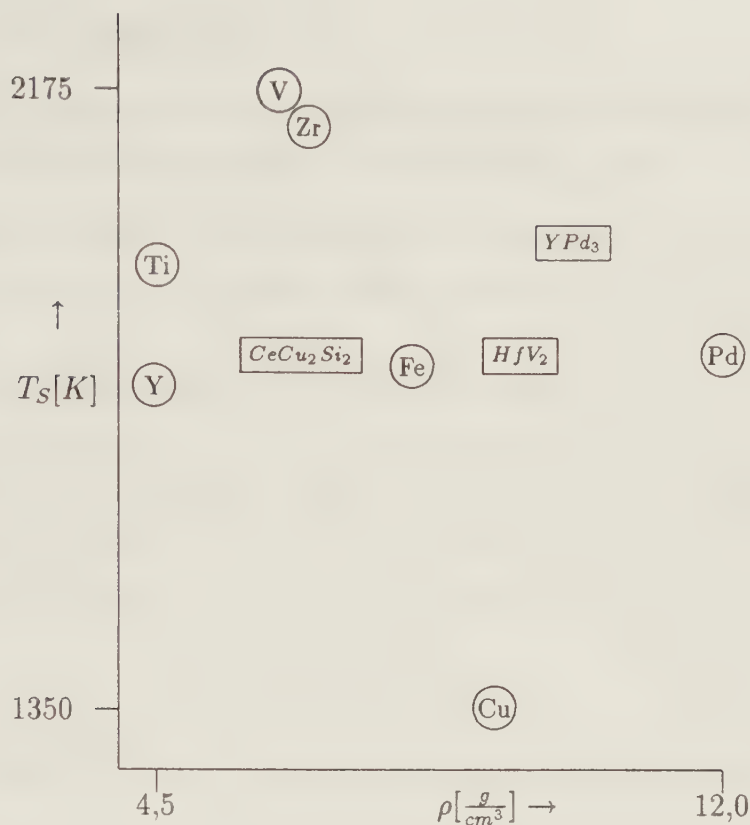


Abbildung 6.4: Stabilitätsdiagramm (Schmelzpunkt vs. Dichte)

Modell Dichteabhängigkeit

Da Schwebehöhe und Schmelztemperatur über die Einstellung der Hochfrequenzleistung miteinander gekoppelt sind, müssen Substanzen gleicher Dichte, die einen hohen Schmelzpunkt aufweisen, auch höher schweben. Ein gutes Beispiel ist der Vergleich zwischen HfV_2 und $CeCu_2Si_2$. Beide Substanzen schmelzen bei ca. $1550^\circ C$. HfV_2 schwebt im kleinen Schwebeschmelztiegel stabil und nahezu vibrationsfrei, was auf die mit $\rho = 9,3 \frac{g}{cm^3}$ um fast 50% größere Dichte zurückzuführen sein könnte. Es bietet sich also an, die Parameter Schmelzpunkt und Dichte einer jeweiligen Substanz aufzutragen und in diesem Stabilitätsdiagramm eine willkürliche Stabilitätsgrenze festzulegen (siehe Abb. 6.4). Dies wird für die instabil schwebenden Systeme $CeCu_2Si_2$, HfV_2 (stabil im kleinen Schwebeschmelztiegel) und YPd_3 versucht und mit Daten von metallischen Elementen verglichen. Die Metalle Y, Fe, Pd und Cu zeigen alle ein stabiles

Schwebeverhalten. Daraus folgt, daß

- $CeCu_2Si_2$ eigentlich bei optimaler Schmelzeinwaage stabil schweben müßte, dazu die Hochfrequenzleistung aber nicht ausreicht, oder
- die beiden Parameter Schmelztemperatur und Dichte für die Beschreibung des instabilen Schwebeverhaltens nicht genügen.

Weiterentwicklung des Modells nach [Wouch 78]

Wouch hat die Kraft berechnet, die auf eine metallische Kugel wirkt, (siehe Abb. 6.5) wenn sie sich über einer stromdurchflossenen Spulenwindung befindet. Die Kraft hängt vom Radius der Kugel r_K , dem Radius der Spulenwindung r_S , der Schwebehöhe z und dem durch die Windung fließenden Strom I ab:

$$F = \frac{3 \cdot \pi \cdot r_K^3 \cdot r_S^4 \cdot z}{2 \cdot (r_S^2 + z^2)^4} \cdot \mu_0 \cdot I^2 \quad (6.1)$$

Wenn die Kugel schwebt muß diese Kraft gleich ihrer Gewichtskraft sein:

$$G = m \cdot g \quad (6.2)$$

Setzt man das Volumen der Kugel

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_k^3 \quad (6.3)$$

und die Dichte

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.4)$$

in obige Gleichungen ein, erhält man:

$$\frac{9}{8} \cdot \frac{m}{\rho} \cdot \frac{r_S^4 \cdot z}{(r_S^2 + z^2)^4} \cdot \mu_0 \cdot I^2 = m \cdot g \quad (6.5)$$

Geht man davon aus, daß ein Strom proportional zu I in der Schmelze induziert wird, der diese über ohmsche Verlustleistung $P = R \cdot I^2$ aufheizt und daß diese wieder gemäß Gleichung 2.4 abgestrahlt wird, dann folgt:

$$\frac{9}{8} \cdot \frac{m}{\rho} \cdot \frac{r_S^4 \cdot z}{(r_S^2 + z^2)^4} \cdot \mu_0 \cdot \frac{A \cdot \sigma_{S-B}}{R} \cdot T^4 = m \cdot g \quad (6.6)$$

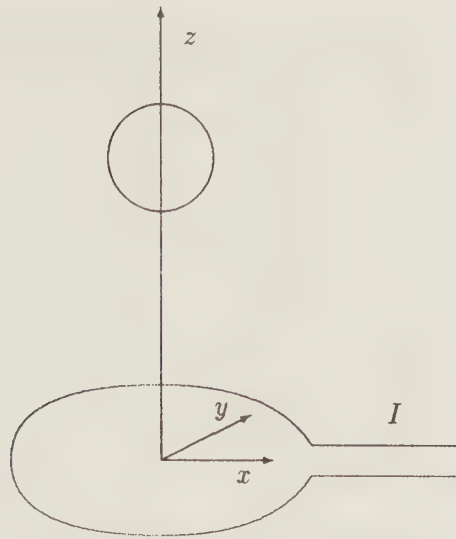


Abbildung 6.5: Schwebende Kugel über einer stromdurchflossenen Spulenwindung

Aufgelöst nach einer Funktion f , die nur noch von z und r_S abhängt, ergibt sich:

$$\frac{(r_S^2 + z^2)^4}{r_S^4 \cdot z} = \frac{9 \cdot \mu_0 \cdot \sigma_{S-B}}{8 \cdot g} \cdot \frac{A \cdot T^4}{R \cdot \rho} \quad (6.7)$$

Ersetzt man noch den Kehrwert des Widerstandes durch die Leitfähigkeit σ , erhält man:

$$f(z, r_S) \sim \frac{T^4 \cdot \sigma}{\rho} \quad (6.8)$$

Für den hier beschriebenen Fall mit $z \gg r_S$ wächst die Schwebehöhe an mit

- steigender Schmelztemperatur,
- steigender elektrischen Leitfähigkeit,
- fallender Dichte und ist
- abhängig von der Größe der Schmelzoberfläche und damit von der Masse.

<i>Material</i>	$T_S[^\circ C]$	$T_S[K]$	$\rho[\frac{g}{cm^3}]$	$\sigma[\frac{10^{-6}}{\Omega cm}]$	$\frac{T^4 \cdot \sigma}{\rho} [a.u.]$	<i>Stabilität</i>
Fe	1536	1808	7,86	0,100	136	+
Zr	1852	2125	6,49	0,024	75	+
Pd	1552	1825	12,0	0,093	86	+
Y	1509	1782	4,47	0,035	8	+
Ti	1668	1941	4,51	0,024	75	+
Cu	1083	1356	8,96	0,593	220	+
V	1900	2173	6,10	0,040	150	+
$CeCu_2Si_2$	1550	1823	6,4	0,010	15	–
HfV_2	1550	1823	9,3	0,014	17	+
YPd_3	1700	1973	10,1	0,140	260	–

Tabelle 6.1: Stabilitätskriterium $\frac{T^4 \cdot \sigma}{\rho}$

Diese Aussagen decken sich ganz allgemein mit bisherigen Versuchen zur Schwebeschmelztechnik. An Hand einer Tabelle soll überprüft werden, ob für die Funktion f bei verschiedenen Materialien sich ein kritischer Wert f_{krit} ergibt, ab dem das Schmelzverhalten instabil wird (siehe Tab. 6.1). Alle Materialien, inclusive Cu, schweben im Schwebeschmelztiegel stabil. Das heißt, auch nach dieser Berechnung, der sicherlich sehr einfache Annahmen zugrundeliegen, müßte $CeCu_2Si_2$ stabil levitieren. Es wird deshalb versucht, weitere Parameter zur Beschreibung heranzuziehen.

Modell 5 Parameter

Einerseits ist aufgrund einer großen Schwebehöhe instabiles Schwebeverhalten möglich, andere Materialeigenschaften können aber stabilisierend wirken. Zu diesen Eigenschaften zählen sicherlich Oberflächenspannung und Viskosität. Stellt man sich die Schmelze als einen harmonischen Oszillator vor, der schwach gedämpfte Schwingungen ausführt, so entspricht die Viskosität dem Reibungsterm und die Oberflächenspannung der rücktreibenden Kraft. Beide Parameter

<i>Material</i>	$T_S[^\circ C]$	$\gamma[\frac{mN}{m}]$	$\eta[\frac{mN \cdot s}{m^2}]$
Fe	1536	1872	5,5
Zr	1852	1480	8,0
Pd	1552	1500	-
Y	1509	-	-
Ti	1668	1650	5,2
Cu	1083	1285	4,0
V	1900	1950	-
$CeCu_2Si_2$	1550	-	-
HfV_2	1550	-	-
YPd_3	1700	-	-

Tabelle 6.2: Oberflächenspannung und Viskosität verschiedener Metalle am Schmelzpunkt

sind für viele Metalle tabelliert, Daten für die zu untersuchenden Verbindungen stehen jedoch nicht zur Verfügung. Oberflächenspannung und Viskosität verschiedener Metalle sind in Tab. 6.2 zusammengestellt. Die Oberflächenspannung nimmt für verschiedene Metalle offensichtlich mit steigendem Schmelzpunkt zu, für die Viskosität kann eine ähnliche Gesetzmäßigkeit nicht gefunden werden. Daraus kann man folgern, daß möglicherweise die Viskosität einer Schmelze zum ausschlaggebenden Faktor wird, nach dem stabiles oder instabiles Schwebeverhalten zu beobachten ist. Es wird deshalb vorgeschlagen, daß

- die Viskosität von $CeCu_2Si_2$ am Schmelzpunkt der Verbindung zu gering sein muß, um die angeregten Schwingungen zu dämpfen.

6.2.2 Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten durch die Nachheizertechnik

Verbindungen, die auf Grund einer zu großen Schwebehöhe nicht stabil levitieren, können unter Verwendung eines der vorgeschlagenen Nachheizersysteme

trotzdem zu stabilem Schweben gezwungen werden. Die Schwebehöhe wird erniedrigt, weil die von der Schmelze abgestrahlte Leistung zu einem Teil durch die Strahlung des Nachheizers kompensiert wird und dadurch geringere Hochfrequenzleistungen ausreichen.

Außerdem gelingt es mit der Nachheizertechnik, ein sofortiges Dickenwachstum bereits zu Beginn des Wachstumsprozesses zu verhindern. Die bei höheren Temperaturen gegenüber der Wärmeleitung dominante Wärmestrahlung kühlt den Kristall proportional zu seiner Oberfläche ab. Diese Strahlungsverluste werden durch die Nachheizerstrahlung kompensiert.

Kapitel 7

Beiträge ausgewählter Einkristalluntersuchungen zum Verständnis der Physik der Schweren Fermionen

Bevor einige Untersuchungsergebnisse an Einkristallen präsentiert werden sollen, werden zuerst die zum Verständnis notwendigen theoretische Grundlagen gelegt.

7.1 Intermetallische Systeme mit Seltenen Erden

Das Interesse vieler Festkörperphysiker richtete sich in den letzten Jahren und Jahrzehnten auf intermetallische Systeme mit ungewöhnlichen Eigenschaften. Dazu zählen verdünnte und konzentrierte Kondosysteme sowie seit 1979 [Steg 79] Systeme mit Schweren Fermionen, die alle Verbindungen mit Lanthaniden oder Actiniden sind. Für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften der Schwere-Fermionen-Systeme ist es nützlich, die besonderen Eigenschaften der Kondosysteme zu kennen.

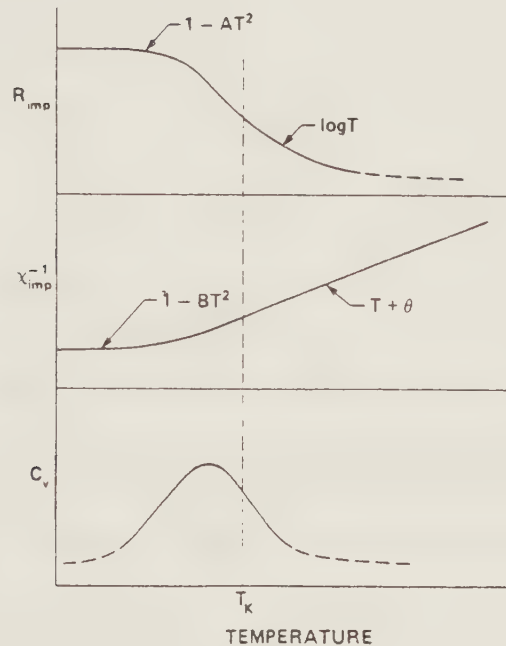


Abbildung 7.1: Eigenschaften von Kondosystemen [White 83]

7.1.1 Der Ein-Ionen-Kondoeffekt

Löst man paramagnetische Verunreinigungen wie zum Beispiel Cr, Mn oder Fe in einem unmagnetischen Wirtskristall (Cu, Ag, Au), so kann man ein typisches Verhalten bestimmter physikalischer Größen in diesen Substanzen beobachten (siehe Abb. 7.1):

- Der Beitrag der Verunreinigungen zum elektrischen Widerstand steigt zu tieferen Temperaturen an, so daß in Kombination mit dem fallenden Widerstandsbeitrag der Phononen ein Widerstandsminimum resultiert (oberes Bild).
- Die magnetische Suszeptibilität steigt mit sinkender Temperatur an (mittleres Bild) und
- die spezifische Wärme weist eine Spitze auf (unteres Bild).

Kondo [Kondo 64] hat als erster erkannt, daß zwischen dem Auftreten des Widerstandsminimums und den magnetischen Momenten der Verunreinigung ein

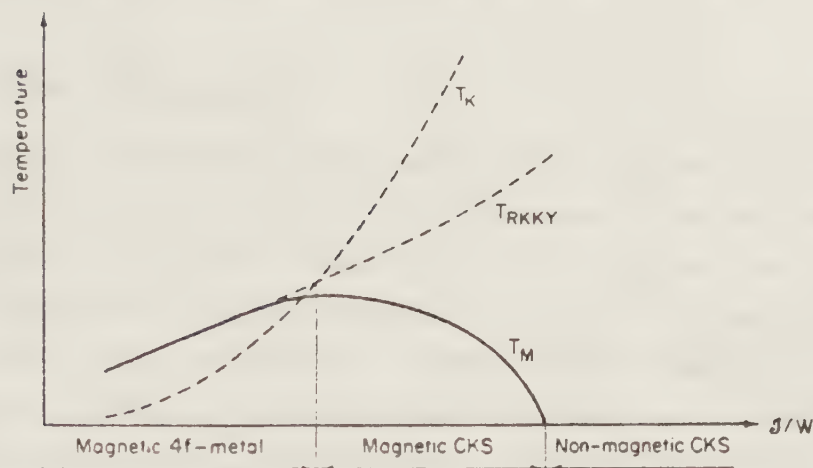


Abbildung 7.2: Stärke der RKKY- vs. Kondo-Wechselwirkung [Bran 84]

direkter Zusammenhang besteht. Dieser Kondoeffekt ist eine direkte Folge der Wechselwirkung zwischen den Spins der Leitungselektronen und denen der lokalisierten d- (bzw. f-) Elektronen. Unterhalb einer für das System charakteristischen Temperatur T_K schirmen die Leitungselektronen das weit oberhalb T_K stabile magnetische Moment der Verunreinigungen ab. Die konkurrierende Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten über die Polarisation der Leitungselektronen (Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida (RKKY) — Wechselwirkung) muß in diesem Fall von geringer Bedeutung sein. Dies liegt an der Größe des Austauschintegrals zwischen magnetischen Momenten und Leitungselektronen. Während die Stärke der RKKY-Wechselwirkung proportional zum Quadrat des Austauschintegrals ist, hängt die der Kondo-Wechselwirkung exponentiell vom Austauschintegral ab. Abb. 2.2 zeigt die Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Betrag des Austauschintegrals.

Kondo beschreibt das charakteristische Verhalten im Rahmen der Störungstheorie für Temperaturen oberhalb der charakteristischen Temperatur T_K , für tiefere Temperaturen divergiert sein Modell („Kondoproblem“). Später zeigen Schrieffer und Wolff [Schr 66] die Äquivalenz von Kondo- und Anderson-Modell [Ande 61], solange das *mixing* zwischen lokalisierten Momenten und Leitungselektronen klein ist. Mit Hilfe der Bethe-Ansatz-Technik gelingt es dann Andrei

[Andr 80] den Kondo (= Anderson)–Hamiltonian exakt zu lösen.

7.1.2 Die Kondogitter

In Legierungen mit 3d-Metallen führt auf Grund der großen räumlichen Ausdehnung der d-Orbitale bereits eine geringe Konzentration magnetischer Verunreinigungen zu einem direkten Überlapp der Wellenfunktionen, was zu magnetischer Ordnung führt. Der Kondoeffekt läßt sich nur bei Konzentrationen bis zu ca. 1% Verunreinigung nachweisen. 4f-Ionen besitzen dagegen eine wesentlich geringere Ausdehnung der Orbitale. Deshalb gelingt es, den Kondoeffekt in einer Legierungsreihe vom verdünnten bis zum konzentrierten System zu studieren.

Die Eigenschaften der konzentrierten Systeme, die auch Kondo–Gitter genannt werden, ähneln denen der verdünnten Systeme mit einem charakteristischen Unterschied. Zu tiefen Temperaturen wird ein starkes Absinken des elektrischen Widerstandes beobachtet. Dies schreibt man dem Einsetzen einer kohärenten Streuung der Leitungselektronen am periodischen Gitter der 4f-Verunreinigung zu.

7.1.3 Schwere Fermionen

Einige konzentrierte Kondosysteme zeigen weitere interessante physikalische Eigenschaften. Dazu zählt der anomal große elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme.

Im freien Elektronengas setzt sich die spezifische Wärme zusammen aus dem Beitrag der Elektronen ($\sim T$) und dem des Gitters ($\sim T^3$):

$$c = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3 \quad (7.1)$$

Der Sommerfeldkoeffizient γ der spezifischen Wärme ist bei diesen Systemen gegenüber normalen Metallen wie Cu um 2-3 Größenordnungen erhöht. γ wiederum ist verknüpft mit einer hohen elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante:

$$\gamma \sim N(0) \cdot (1 + \lambda) \quad (7.2)$$

mit dem Wechselwirkungsparameter λ . Gemäß

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{freieElektronen}} = \frac{m_{eff}}{m_{freieElektronen}} \quad (7.3)$$

kann man auf Quasiteilchenanregungen des Elektronensystems mit großer effektiver Masse schließen.

Gemäß einem Vorschlag von Stewart [Stew 84] hat es sich eingebürgert, Substanzen mit $\gamma \geq 400 \frac{mJ}{mol \cdot K^2}$ als *Schwere-Fermionen-Systeme* zu bezeichnen.

Die magnetische Suszeptibilität zeigt für hohe Temperaturen Curie-Weiß-Verhalten

$$\chi = \frac{C}{T + T_C} \quad (7.4)$$

mit großen effektiven magnetischen Momenten $\mu_{eff} > 2\mu_B$. Zu tiefen Temperaturen erfolgt ein Übergang der Curie-Suszeptibilität in die Pauli-Suszeptibilität mit

$$\chi(T = 0) \sim N(0). \quad (7.5)$$

Dieser Zustand läßt sich verstehen im Rahmen der Landau-Theorie der Fermiflüssigkeiten als hochkorreliertes System nahezu wechselwirkungsfreier Quasiteilchen mit hoher effektiver Masse, den *Schweren Fermionen*. Weiterhin ist allen Systemen mit Schweren Fermionen gemeinsam, daß der Abstand zweier benachbarter f-Atome immer größer als 40 nm ist. Hill [Hill 70] kann zeigen, daß unterhalb eines Abstandes von 32,5 bis 35nm die f-Orbitale überlappen und Magnetismus auftreten kann, bevor es zur Ausbildung des Schwere-Fermionen-Zustandes kommt.

Auch das Verhalten des elektrischen Widerstandes zeigt mit einer Ausnahme (*UPt₃*) starke Gemeinsamkeiten. Oberhalb der Kondotemperatur erfolgt bei sinkender Temperatur ein schwaches Ansteigen gemäß dem 1-Ionen-Kondo-Effekt, darunter ein steiler Abfall, was dem Einsetzen kohärenter Streuung der Leitungselektronen zugeschrieben wird (Kondogitter). Bei tiefen Temperaturen ist in limitierten Bereichen das Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes proportional zu T^2 , wie es für Fermiflüssigkeiten typisch ist. Tabelle 7.1 zeigt die Eigenschaften der wichtigsten bekannten Systeme mit Schweren Fermionen. Die ersten drei Systeme werden supraleitend, die nächsten drei

System	Struktur	$d_{f-f}[\text{\AA}]$	γ_0	μ_{eff}	χ_0	$T(\rho_{max})[K]$	$m_{eff}[m_e]$
$CeCu_2Si_2$	tetragonal	4,1	1270	2,6	8	20	220
UBe_{13}	kubisch	5,13	1100	3,1	13	2,4	192
UPt_3	hexagonal	4,1	452	3,0	7	—	187
$NpBe_{13}$	kubisch	5,13	3000	2,8	50	10	—
U_2Zn_{17}	rhomboedrisch	4,39	535	4,5	13	18	—
UCd_{11}	kubisch	6,56	840	3,5	45	100	—
$CeAl_3$	hexagonal	4,43	1600	2,6	30	35	—
$CeCu_6$	orthorombisch	4,83	1600	2,7	27	14	—

$$\gamma_0 = \gamma(T = 0K) \text{ in } \frac{J}{K^2 mol}$$

$$\chi_0 = \chi(T = 0K) \text{ in } \frac{emu}{mol}$$

μ_{eff} in Einheiten von μ_B

Tabelle 7.1: Eigenschaften einiger Schwere-Fermionen-Systeme

ordnen magnetisch und die letzten beiden ordnen nicht.

Alle geschilderten Eigenschaften wie f-Elektronenabstand, hohe effektive magnetische Momente und charakteristisches Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes implizieren aber keinen erhöhten Sommerfeldkoeffizient der spezifischen Wärme. Deshalb ist es für das Verständnis des Verhaltens von Systemen mit Schweren Fermionen unumgänglich, andere physikalische Eigenschaften zu untersuchen und Gemeinsamkeiten festzustellen. Dafür kommen in Frage:

Messung der

- elastischen Konstanten und der Ultraschalldämpfung,
- thermischen Ausdehnung oder andere

spektroskopische Untersuchungen wie

- Elektronenspinresonanz,
- Neutronenstreuung,
- Ramanstreuung und viele andere mehr.

7.1.4 Theoretische Ansätze

Um zu verstehen, wie eigentlich das Schwere Fermion „aussieht“, sollen kurz zwei allgemein verständliche Vorstellungen dazu erläutert werden:

Beschreibung nach [Bran 84]

Im Rahmen der Beschreibung als konzentriertes Kondosystem spielen Kondo-Spinfluktuationen die entscheidende Rolle. Ein Elektron mit spin up springt (im Energiebild) vom besetzten 4f-Zustand über die Fermikante in einen unbesetzten s-Zustand. Ein spin down Leitungselektron besetzt den leeren magnetischen Zustand. Daraus resultiert eine starke Wechselwirkung von Zuständen der Leitungselektronen an der Fermikante mit lokalisierten f-Zuständen unkomensierter magnetischer Momente. Diese Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten und Bandzuständen im Spinfluktuationsprozeß führt zu einer effektiven Erhöhung der Bandelektronenmasse an der Fermikante, die man als Bildung der Schwere Fermionen verstehen kann. Bei Abkühlung unter eine weitere charakteristische Temperatur erfolgt der Übergang zu kohärenten Spinfluktuationen. Erst hier wird die periodische Anordnung der f-Elektronen im Gitter entscheidend.

Man stellt sich also das Schwere Fermion vor als ein *mit Bandzuständen nahe der Fermikante über Kondospinfluktuationen — durch konstante Austauschspin-flip-Übergänge von 4f-Elektronen und Leitungselektronen — hybridisiertes 4f-Elektron*.

Beschreibung nach [Fulde 87]

Eine ähnliche Betrachtungsweise ergibt sich aus der Lösung des Andersonhamiltonians [Ande 61] für ein 2-Elektronenproblem. $c_\sigma^\dagger$ und $f_\sigma^\dagger$ sind die Erzeu-

gungsoperatoren für ein Elektron im s- bzw. f-Orbital, die Orbitalenergien sind ϵ_s bzw. ϵ_f mit $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_f > 0$. Der Hamiltonoperator lautet dann:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{frei} + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{korrr} + \mathcal{H}_{hybr} \quad (7.6)$$

Der erste Term beschreibt die Energie im s-Orbital:

$$\mathcal{H}_{frei} = \epsilon_s \sum_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger} \cdot c_{\sigma}. \quad (7.7)$$

Der Anteil der ungestörten f-Zustände wird angegeben durch den zweiten Term:

$$\mathcal{H}_f = \epsilon_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} \cdot f_{\sigma}. \quad (7.8)$$

Die Abstoßung mit der Stärke U zwischen zwei Elektronen unterschiedlichen Spins im selben Orbital kommt im dritten Term zum Ausdruck:

$$\mathcal{H}_{korrr} = U \cdot n_{f\uparrow} \cdot n_{f\downarrow}, \quad \text{mit } n_f = f_{\sigma}^{\dagger} \cdot f_{\sigma}. \quad (7.9)$$

Die Wechselwirkung mit einer Stärke V zwischen f-Niveaus und s-Niveaus wird im mixing-Term (Hybridisierung) beschrieben:

$$\mathcal{H}_{hybr} = V \cdot \sum_{\sigma} \left(c_{\sigma}^{\dagger} \cdot f_{\sigma} + f_{\sigma}^{\dagger} \cdot c_{\sigma} \right). \quad (7.10)$$

Dieser beschreibt einen 1-Ionen-Effekt, nämlich das Wechseln eines lokalisierten f-Elektrons in das Leitungsband und umgekehrt.

Im trivialen Fall $U = 0$ läßt sich der Hamiltonian leicht diagonalisieren, und man erhält für den Fall geringer Hybridisierung ($\frac{V}{\Delta\epsilon} \ll 1$) ein Energiespektrum mit einem Singlett-Grundzustand, einem angeregtem Doublett und einem noch höher angeregtem Singlett (siehe Abb. 7.3).

Dies stellt eine allgemeine Lösung dar. Der Kondoefekt läßt sich jetzt dadurch erklären, daß man U gegen unendlich gehen läßt, das heißt man schließt die Doppelbesetzung des f-Niveaus aus. Jetzt ergibt sich das in Abb. 7.4 dargestellte Energiespektrum. Die Hybridisierung der Leitungselektronen mit dem f-Elektron führt unter Berücksichtigung der Coulombabstoßung zu einer Aufhebung der Entartung des Doubletts und zu einer energetischen Absenkung eines

$$\text{-----} \quad 2 \left(\epsilon_s + \frac{V^2}{\Delta \epsilon} \right)$$

$$\text{=====} \quad \epsilon_s + \epsilon_f$$

$$\text{-----} \quad 2 \left(\epsilon_f - \frac{V^2}{\Delta \epsilon} \right)$$

Abbildung 7.3: Energiespektrum für das 2-Elektronenproblem [Fulde 87]

$$\text{-----} \quad 2 \left(\epsilon_s + \frac{V^2}{\Delta \epsilon} \right)$$

$$\begin{array}{l} \text{=====} \quad \epsilon_s + \epsilon_f \\ \text{=====} \quad \epsilon_s + \epsilon_f - \frac{2V^2}{\Delta \epsilon} \end{array}$$

Abbildung 7.4: Energiespektrum für das 2-Elektronenproblem mit $U \rightarrow \infty$ [Fulde 87]

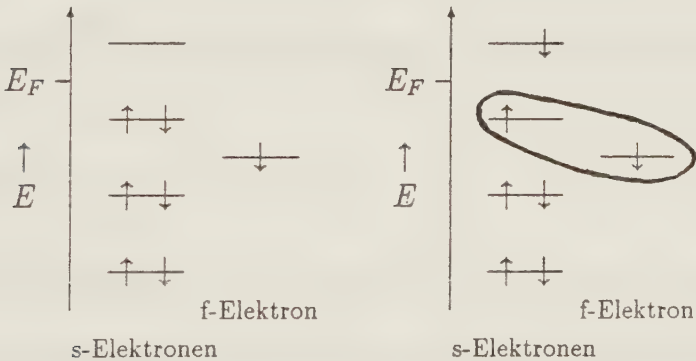


Abbildung 7.5: Energiespektrum für ein 3-Elektronensystem [Fulde 86]

der beiden Niveaus, die um so niedriger ist, je kleiner die Hybridisierung ist. Der Grundzustand ist ein Kondo-Singlet und unmagnetisch.

Abb. 7.5 (links) zeigt ein 3-Elektronenproblem ohne Hybridisierung. Durch Einschalten der Wechselwirkung wird ein s-Elektron mit zum Beispiel spin down energetisch angehoben, so daß das s-Elektron mit spin up in Wechselwirkung treten kann mit dem f-Elektron, das spin down besitzt. Der daraus resultierende Energiegewinn muß größer sein als die zum Anheben nötige Energie, was nur der Fall sein kann, wenn das wechselwirkende Leitungselektron an der Fermikante liegt (siehe Abb. 7.5(rechts)).

Das Schwere Fermion ist in dieser Vorstellung ein „angezogenes“ 4f-Elektron [Fulde 86], ein Quasiteilchen, das durch die Hybridisierung zwischen Leitungselektronen und dem lokalisierten f-Niveau entsteht und an der Fermikante sitzt.

7.2 Untersuchungen an $CeCu_2Si_2$ – Einkristallen

Hat man die Literatur der Schwere-Fermionen-Physik, insbesondere der des $CeCu_2Si_2$ in der Anfangsphase intensiv verfolgt, so sind drei wesentliche Fragen immer aufgefallen:

1. Ist Supraleitung ein *intrinsischer* Effekt von $CeCu_2Si_2$?
2. Was sind die präparativen Bedingungen für die Herstellung supraleitender Proben ?
3. Welche Art Supraleitung liegt vor?

7.2.1 Elektrische und magnetische Eigenschaften

Lange wurde angezweifelt, ob Supraleitung eine intrinsische Eigenschaft polykristalliner Proben ist. Ihr Auftreten wurde immer in Zusammenhang mit Fremdphasen gebracht. Die Diskussion belebt sich, seitdem bekannt ist, daß die ersten Einkristalle nicht supraleitend sind [Bredl 83, Stew 83, Schn 83, Aliev 83,

Bat1 84], bei einem äußeren Druck von ca. 1kbar supraleitend werden [Aliev 83]. Auf Grund des inkongruenten Schmelzverhaltens liegt es jedoch nahe, daß aus stöchiometrischen Schmelzen gezüchtete Kristalle nicht die Stöchiometrie 1:2:2 aufweisen. Deshalb wird die Schmelzzusammensetzung in der Umgebung von 1:2:2 systematisch variiert. Aus Schmelzen mit 10-40% Cu-Überschuß (siehe Kap. 5.1) erhält man *erstmal*s supraleitende Einkristalle. Diese weisen ein geringeres Volumen der Elementarzelle als nicht supraleitende Einkristalle und Polykristalle [Ass 84] auf. Daraus läßt sich schließen, daß offensichtlich ein kritisches Volumen existiert, unterhalb dem der *interne Druck* in der Größenordnung einiger Kilobar ausreicht, um Supraleitung zu erzeugen [Ass 84]. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Ergebnissen von Aliev, daß Kristalle unter *äußerem Druck* supraleitend werden. Ansonsten zeigen die Einkristalle die gleichen Eigenschaften wie die „besten“ Polykristalle.

Warum die Parameter Volumen der Elementarzelle, Stöchiometrie und Druck einen so großen Einfluß auf die Art des Grundzustandes haben, läßt sich aus dem Wechselspiel zwischen RKKY-Wechselwirkung und dem Kondoeffekt erklären (siehe Abb. 7.2). Geringe Änderungen der genannten Parameter führen zu kleinen Änderungen des Austauschintegrals und zu starken Änderungen der Eigenschaften.

Um die Frage nach der Art der Supraleitung zu klären, kann man eine von Gorkov [Gork 84] aufgestellte Theorie überprüfen, nach der das kritische Feld eines nicht konventionellen Supraleiters anisotrop ist. Liegt eine anisotrope Bandstruktur in Form einer richtungsabhängigen effektiven Masse vor, dann muß gemäß [Walt 84] auch die erste Ableitung des kritischen Feldes nach der Temperatur anisotrop sein. Abb. 7.6 macht deutlich, daß das obere kritische Feld schwach anisotrop ist. Die erste Ableitung des kritischen Feldes ist aber im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Orientierungen gleich, so daß die Anisotropie von B_{c2} nicht auf eine richtungsabhängige effektive Masse sondern auf andere Effekte, wie zum Beispiel eine richtungsabhängige Spin-Bahn-Streurate zurückzuführen ist [Rauch 86]. Die Feststellung, daß bei $CeCu_2Si_2$ konventionelle Supraleitung vorliegt, ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Onuki [Onuki 84] und der Beobachtung von Poppe [Steg 85, Poppe 85], nach der

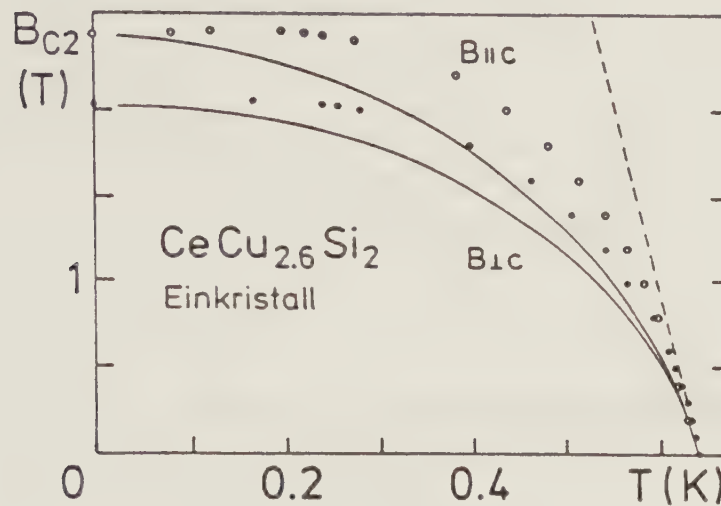


Abbildung 7.6: Oberes kritisches Feld in Abhängigkeit der Temperatur für zwei kristallographische Orientierungen eines $CeCu_2Si_2$ -Einkristalles, gezüchtet aus einer Schmelze mit 30% Cu-Überschuß [Rauch 86]

in einem Josephson-Kontakt zwischen $CeCu_2Si_2$ und dem herkömmlichen Supraleiter Al ein Strom in der üblichen Größenordnung fließt. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß

- Supraleitung eine *intrinsische* Eigenschaft von $CeCu_2Si_2$ ist,
- supraleitende Einkristalle auf Grund des inkongruenten Schmelzverhaltens nur aus *Schmelzen mit Cu-Überschuß* gezüchtet werden können und
- die Art der Supraleitung *konventionell* ist.

7.2.2 Elektronenspinresonanz

Ungewöhnliche Eigenschaften auf Grund ihres Grundzustandes zeigen auch viele Schwere-Fermionen-Systeme bei magnetischen Kernresonanzmessungen. Ein sehr starkes Ansteigen der Linienbreite mit zunehmender Temperatur könnte man auch für Elektronenspinresonanzmessungen erwarten. Deshalb wird das $CeCu_2Si_2$ gezielt mit Gd dotiert. Das Gd-ESR-Signal ist stark von der Orientierung der Probe abhängig. Stehen Einkristalle zur Verfügung, so kann man

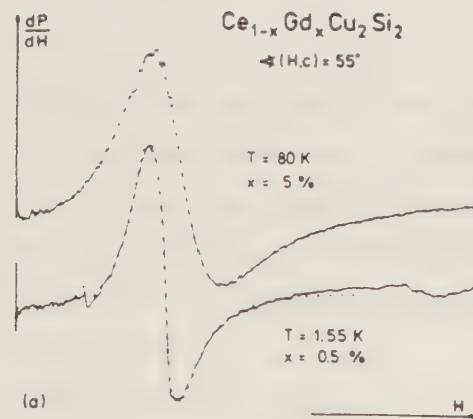


Abbildung 7.7: Gd-Resonanzlinie [Schl 88]

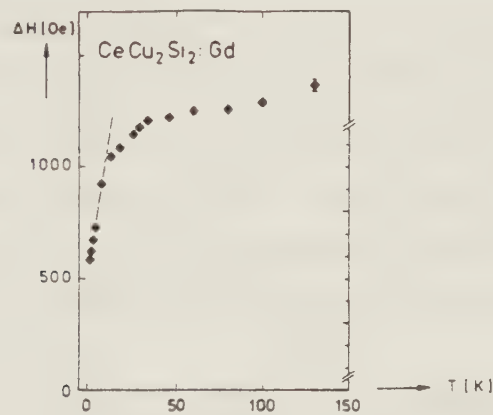


Abbildung 7.8: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite [Schl 88]

denjenigen Winkel zwischen angelegtem Feld und c -Richtung der Probe einstellen, bei dem die Feinstrukturaufspaltung minimal wird. Für diesen Fall (Aufspaltung $\ll$ Einzellinienbreite) ist die theoretische Berechnung erheblich einfacher. Einkristalle in mm^3 -Größe sind im Gegensatz zur isostrukturellen Verbindung LaCu_2Si_2 zur Erzielung eines verwertbaren ESR-Signals erforderlich. Hier genügen plättchenförmige Kristalle mit wenigen mm Kantenlänge und einigen Zehnteln mm Dicke.

Abb. 2.7 zeigt eine einzelne Gd-Resonanzlinie und Abb. 2.8 die Temperaturabhängigkeit der für ein metallisches Wirtsgitter relativ großen Linienbreite. Die Beobachtung einer Gd-Resonanz in CeCu_2Si_2 dokumentiert eindeutig den *lokalen* Charakter der Schweren Fermionen, da sonst die Resonanzlinie mit zunehmender Temperatur stark verbreitern würde. Offensichtlich wechselwirken

die Gd-4f-Elektronen nur mit den sie umgebenden Leitungselektronen und koppeln nicht an die hohe Zustandsdichte der Schweren Fermionen. Die nichtlineare Verbreiterung der Resonanzlinie bei Temperaturen oberhalb T_K läßt den Schluß zu, daß die Gd-Relaxation, wahrscheinlich über RKKY-Wechselwirkung, durch die Ce-Ionen verursacht wird; die isostrukturelle Verbindung $LaCu_2Si_2$ zeigt ein solches Verhalten nicht. [Schl 88]

Zusammenfassend läßt sich betonen, daß

- die Schweren Fermionen eindeutig *lokalen*, also f-Charakter haben.

7.2.3 Elastische Konstanten und Ultraschalldämpfung

Bei dem Schweren-Fermionen-Supraleiter UPt_3 weicht die Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption nach [Bish 84] von dem durch die BCS-Theorie vorhergesagten Verlauf ab. In hohen magnetischen Feldern beobachten Kouroudis et al. [Kour 87] ein starkes Weichwerden der longitudinalen akustischen Moden in UPt_3 und $CeRu_2Si_2$.

Diese Messungen sollen auch für $CeCu_2Si_2$ durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob weitere Gemeinsamkeiten bei Schwere-Fermionen-Systemen gefunden werden können.

Dafür werden Einkristalle gezüchtet, die als Quader geschnitten Kantenlängen $\sim 2\text{mm}$ aufweisen.

Erste Messungen mit einer Kurzpuls-Echo-Methode zeigen, daß Größe und Qualität der Kristalle ausreichen, um mehrere Ultraschallechos (siehe Abb. 7.9) zu beobachten [Bömk 86, Kim 88]. Weitere Messungen sind geplant [Lüthi pM].

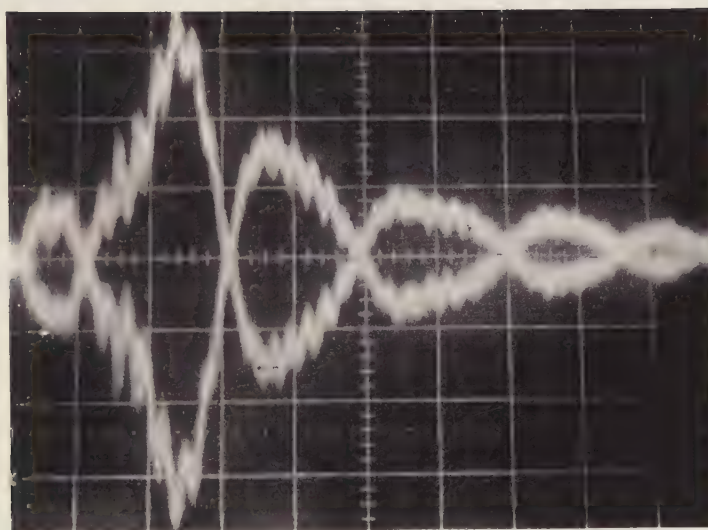


Abbildung 7.9: Ultraschallechos in $CeCu_2Si_2$, gemessen mit einer Kurzpuls-Echo-Methode [Bömk 86, Kim 88]

Kapitel 8

Zusammenfassung

Auf Grund der speziellen Eigenschaften von $CeCu_2Si_2$ ist eine Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze nur tiegelfrei möglich. Plättchenförmige Kristalle erhält man durch Abschrecken einer Schmelze mit 10-40% Cu-Überschuß im Schwebeschmelztiegel.

Größere Einkristalle mit Abmessungen im mm-Bereich können nach Czochralski aus dem Schwebeschmelztiegel gezüchtet werden. Zur Stabilisation der Schmelze und zur Verhinderung eines sofortigen Dickenwachstums ist eine Zusatzheizung der Schmelze bzw. des Keims erforderlich. Dazu werden verschiedene Nachheizer aus den Materialien Wolfram und Glaskohle (amorphes Graphit) konstruiert, gebaut und eingesetzt. Die Schmelzzusammensetzung kann stöchiometrisch sein oder einen Cu-Überschuß kleiner als 4% aufweisen. Die Wachstumsgeschwindigkeit darf, um die erforderlichen Diffusionsvorgänge zu ermöglichen, 3mm/h nicht überschreiten.

Es wird ein neues Phasendiagramm Ce—Cu—Si vorgestellt, das erklären kann, wieso trotz eines inkongruenten Schmelzverhaltens Züchtung aus stöchiometrischer Schmelze möglich ist. Es erklärt weiterhin alle Vorgänge beim Abschrecken der Schmelze und bei Züchtung nahe am thermischen Gleichgewicht. Gleichzeitig berücksichtigt es neuere Röntgenpulverdiffraktometermessungen im Temperaturbereich zwischen 1000°C und dem Schmelzpunkt der Verbindung. Außerdem ist es mit allen bisherigen Literaturdaten konsistent.

Es wird gezeigt, daß das instabile Schwebeverhalten von $CeCu_2Si_2$ im

Hukin'schen Tiegel nicht mit einfachen Modellen erklärt werden kann, die nur Materialeigenschaften wie Schmelzpunkt, Dichte und elektrische Leitfähigkeit berücksichtigen. Vielmehr müssen weitere Parameter, wie Oberflächenspannung und Viskosität zur Beschreibung des Verhaltens mit heran gezogen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß Supraleitung ein intrinsischer Effekt von $CeCu_2Si_2$ ist. Supraleitende Einkristalle lassen sich aus Schmelzen mit Cu-Überschuß herstellen, Kristalle die aus stöchiometrischen Schmelzen gezüchtet werden, sind nicht supraleitend. Aus diesen Messungen ergeben sich wertvolle Hinweise für die Gestalt des Zustandsdiagramms fest-flüssig. Alle Messungen lassen auf eine konventionelle Art der Supraleitung schließen.

ESR-Messungen an mm^3 -großen Einkristallen bestätigen den lokalen Charakter der Quasiteilchen *Schwere Fermionen*.

Literaturverzeichnis

- [Aliev 83] F.G. Aliev, N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov und S.M. Chudinov, Solid State Comm. **45** (1983), 215.
- [Ande 61] P.W. Anderson, Phy. Rev. **124**, 41.
- [Andr 80] N. Andrei, Phys. Rev. Lett **45** (1980), 379.
- [Ass 84] W.Assmus, M.Herrmann, U.Rauchschalbe, S. Riegel, W. Lieke, H. Spille, S. Horn, G. Weber, F. Steglich und G.Cordier, Phys. Rev. Lett. **52** (1984), 469.
- [Bach pM] H.Bach und G.Daub, private Mitteilung.
- [Batl 84] B. Batlogg, J.P. Remeika, A.S. Cooper and Z.Fisk, Journ. Appl. Phys. **55** (1984), 2001.
- [Bedn 86] J.G. Bednorz und K.A. Müller, Z. Phys. B **64** (1986), 189.
- [Bish 84] D.J. Bishop, C.M. Varma, B. Batlogg, E. Bucher, Z.Fisk und J.L. Smith, Phys. Rev. Lett. **55** (1984), 1009.
- [Bodak 66] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskij und P.I. Kripyakevich, Inorganic Materials **2** (1966), 1861.
- [Bodak 74] O.I. Bodak, Y.M. Kalychak und E.I. Gladyshevskij, Inorganic Materials **10** (1974), 388.
- [Bömk 86] K. Bömken, M.Herrmann, D. Nikl und W.Assmus, Abstracts und Postersession, 8. ICCG York, U.K., 13.-18.Juli 1986.

- [Bömk 88] K. Bömken, Dissertation, Universität Frankfurt, in Vorbereitung.
- [Bran 84] N.B. Brandt und V.V. Moshchalkov, *Advances in Physics* **33** No.5 (1984), 373.
- [Braun 85] H.F. Braun und J.L. Jorda, *Physica* **135B** (1985), 72-75.
- [Bredl 83] C.D. Bredl, H. Spille, U. Rauchschwalbe, W. Lieke, G. Cordier, W.Assmus, M.Herrmann und J. Aarts, *Journ. Magn. Magn. Mat.* **31-34** (1983), 373.
- [Elli 65] R.P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill Book Comp., New York (1965).
- [Frie 88] T. Frieling, Diplomarbeit, Universität Frankfurt (1988), unveröffentlicht.
- [Fulde 86] P.Fulde, Vorlesung: *Schwere Fermionen*, TH Darmstadt (1986).
- [Fulde 87] P. Fulde, J. Keller und G. Zwicknagl, *Solid States Phys.*, Vorabdruck.
- [Gork 84] L.P. Gor'kov, *JETP Lett.* **40** (1984), 1155.
- [Hans 58] M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Comp., New York (1958).
- [Herr 81] M.Herrmann, Diplomarbeit, Universität Frankfurt (1981), unveröffentlicht.
- [Hill 70] H.H. Hill in: W.H. Miner (Hrsg.): *Plutonium 1970 and other Actinides*, AIME, New-York (1970), 2.
- [Hukin 72] D. Hukin, *Brit. Patent* No.1, 269, 762 (1972).
- [Ishi 83] P.M. Ishikawa, H.F. Braun und J.L. Jorda, *Phys. Rev.* **B 27** (1983), 3092.
- [Kim 88] T.J. Kim, Dissertation, Universität Frankfurt, in Vorbereitung.

- [Klet 83] Z. Kletowski, Journ. Less. Comm. Met **95** (1983), 127.
- [Kondo 64] J.Kondo, Progr. Theor. Phys. **32** (1964), 32.
- [Kour 87] I. Kouroudis, D. Weber, M. Yoshizawa, B. Lüthi, L. Puech, P. Haen, J. Flouquet, G. Bruls, U. Welp, J.J.M. Franse, A. Menovsky, E. Bucher und J. Hufnagel, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 820.
- [Lüthi 86] B. Lüthi, M. Herrmann, W. Assmus, H. Schmidt, H. Rietschel, H. Wühl, U. Gottwick, G. Sparn und F. Steglich, Z. Phys. B – Condensed Matter **60** (1985), 387.
- [Lüthi pM] B. Lüthi, private Mitteilung.
- [Matei 77] D. Mateika, P. Flisikowski, H. Kohler und R. Kilian, Journ. Cryst. Growth **41** (1977), 262.
- [McMas 78] O.D. McMasters, G.E. Holland und K.A. Gschneidner, Jr., Journ. Crystal Growth **43** (1978), 577.
- [Moff 84] W.G. Moffatt: The Handbook of Binary Phasediagrams, Genium Publishing Corp. (1984) and updates.
- [Nesm 63] A.N. Nesmeyanov in: R.Gary. (Hrsg): Vapor Pressure of the Elements, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963).
- [Nikl 88] D. Nikl, Dissertation, Universität Frankfurt, in Vorbereitung
- [Nikl pM] D. Nikl, private Mitteilung
- [Obro 60] W. Obrowski, Naturwissenschaften **47** (1960), 201.
- [Onuki 84] Y.Onuki, Y.Furukawa und T.Komatsubara, Journ. Phys. Soc. Jap. (1984), 2197.
- [Pamp 80] B.R. Pamplin (Hrsg): Crystal Growth (2nd ed.), Pergamon Press, Oxford (1980).
- [Poppe 85] U. Poppe, Journ. Magn. Magn. Mat. **52** (1985), 157.

- [Rauch 86] U. Rauchschalbe, Dissertation, TH Darmstadt (1986), unveröffentlicht.
- [Raut 85] A. Rautenberg und W. Assmus, Z. Kristallographie **170** (1985), 149.
- [Rose 79] F. Rosenberger: Fundamentals of Crystal Growth I, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [Schl 88] M. Schlott, B. Elschner, M. Herrmann und W. Assmus, Zeitschrift f. Phys. B, wird veröffentlicht.
- [Schn 83] A. Schneider, Z. Kletowski, F. Oster und D. Wohlleben, Solid State Comm. (1983), 1093.
- [Scho pM] E. Schoppenhauer-Gehrmann, private Mitteilung.
- [Schr 66] J.R. Schrieffer und P.A. Wolff, Phys. Rev. **149** (1966), 491.
- [Schu 74] Schunk & Ebe, Firmenprospekt Graphitleiter (1974).
- [Shunk 69] F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill Book Comp., New York (1969).
- [Sigri 87] SIGRI GmbH: SIGRADUR, Firmenprospekt 11 87 / 5 E (1987).
- [Spedd 56] F.H. Spedding und A.H. Daane, Progress in Nuclear Energy Ser. V **1** (1956), 413.
- [Spill 83] H. Spille, U. Rauchschalbe und F. Steglich, Helv. Phys. Acta **56** (1983), 165.
- [Spill pM] H. Spille, private Mitteilung.
- [Steg 79] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, D. Lieke, D. Meschede, W. Franz und H. Schäfer, Phys. Rev. Lett. **43** (1979), 1892.
- [Steg 85] F. Steglich, U. Rauchschalbe, U. Gottwick, H.M. Mayer, G. Sparn, N. Grewe, U. Poppe und J.J.M. Franse, Journ. Appl. Phys. **57** (1985), 3054.

- [Stew 83] G.R. Stewart, Z. Fisk und J. O. Willis, Phys. Rev. **B 28** (1983), 172.
- [Stew 84] G.R. Stewart, Rev.Mod.Phys. **56**, Nr.4 (1984), 755.
- [Takke 80] R. Takke und W.Assmus, Journ. Cryst.Growth **49** (1980), 97.
- [Takke 82] R. Takke, Dissertation, Universität Frankfurt (1982), unveröffentlicht.
- [Walt 84] U. Walther, Journ. Phys. Chem. Solids **45** (1984), 401.
- [Weiß 79] C. Weißmantel und C. Hamann: Grundlagen der Festkörperphysik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1979).
- [White 83] R.M. White: Quantum Theory of Magnetism, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [Wilke 73] K.-Th. Wilke: Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973).
- [Wouch 78] G. Wouch und A.E. Lord, Am. Journ. Phys. **46** (1978), 464.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle zuerst für die ausgezeichnete Betreuung von Herrn Dr. W. Aßmus bedanken. Lieber Wolf, durch Deine Bereitschaft, zu jeder Zeit über Probleme zu diskutieren, Lösungsvorschläge mit zu erarbeiten und auch selbst Hand anzulegen, hast Du zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Die Herren Prof. Dr. B. Lüthi und Prof. Dr. W. Martienssen haben als Institutsleitung ein Arbeitsklima in diesem Hause geschaffen, in dem es Spaß und Freude bereitet, in Forschung und Lehre tätig zu sein.

Für meine wissenschaftliche Ausbildung war die gute Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. B. Lüthi von maßgeblicher Bedeutung. Dies bezieht sich nicht nur auf diese Arbeit über $CeCu_2Si_2$, sondern auch auf die Untersuchungen an HfV_2 und die fruchtbaren Diskussionen im Seminar „Materialentwicklung und Physik intermetallischer Systeme“.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Steglich für sein reges Interesse an dieser Arbeit, die durch ihn maßgeblich mit initiiert wurde.

Herrn cand. phys. T. Frieling danke ich für die sehr engagierte Mitarbeit bei den Kristallzüchtungsexperimenten und besonders für die selbständig durchgeführten Untersuchungen mit dem Röntgenpulverdiffraktometer.

Die sehr sorgfältige Arbeit der Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstätten, der Glasbläserei und des Fotolabors war eine Voraussetzung für die Durchführung der Kristallzüchtexperimente und deren Dokumentation. Im einzelnen sind zu erwähnen:

B. Baas	D. Happ	J. Kurka
R. Fischer	H. Hassenpflug	
H. Friedlein	B. Junk	

Die Herstellung der Nachheizer erfolgte im Kristallabor des physikalischen Instituts durch

K.D. Luther und C. Schwiderski

Vielen Dank für die Mühe und Geduld bei der oft eine Woche dauernden Bearbeitung der Glaskohletiegel.

Die Bereitschaft *aller* Mitarbeiter, nicht nur „im Notfall“ ihre eigene Arbeit liegen zu lassen und die des anderen zu unterstützen, hat zu einer Atmosphäre im Kristallabor geführt, wie sie sich jeder Wissenschaftler nur wünschen kann. Damit sind folgende Mitarbeiter indirekt an dieser Arbeit beteiligt:

Dr. W. Aßmus	H. Lippert	T. Rychly
K. Bömken	B. Lommel	N. Schäfer
J. Brat	K.D. Luther	W. Schmidbauer
T. Frieling	S. Mittelbach	W. Schnauss
W. Fürstenberg	D. Nikl	R. Schürmann
B. Kindler	M. Rau	C. Schwiderski
J. Kowalewsky	A. Rautenberg	Dr. P. Selgert
Dr. H. Leber	F. Ritter	Dr. R. Takke
D. Lingenberg	H. Römer	N. R. Whippey

Ebenso bedanke ich mich bei allen Wissenschaftlern, die direkt von mir — oder auf Umwegen — Kristalle erhalten haben. Ich hoffe, daß noch viele Messungen daran durchgeführt werden, die einen Beitrag zum Verständnis der Physik der *Schweren Fermionen* leisten können.

Vor allen aber danke ich meinen Eltern, durch deren Unterstützung — und hier ist nicht nur die finanzielle gemeint — mir es erst möglich gemacht wurde, in meiner Ausbildung so weit voranzukommen und meinem Beruf als Wissenschaftler frei von allen Sorgen ungestört nachgehen zu können.

Diese Arbeit wurde bis Mitte 1986 aus Mitteln des Sonderforschungsbereiches 65 *Festkörperspektroskopie* und danach mit Geldern des Sonderforschungsbereiches 252 *Elektronisch hochkorrelierte metallische Materialien* finanziert.

Michael Herrmann
Dunantring 89
6230 Frankfurt 80
Tel.: 069/798-2621 (Uni Ffm)
069/341725 (privat)

Frankfurt, 13. Juli 1988

Lebenslauf

Persönliche Daten

<i>Alter</i>	31 Jahre
<i>geboren</i>	12.05.57
<i>in</i>	Frankfurt am Main
<i>Familienstand</i>	ledig

Schul- und Hochschulausbildung

<i>Zeit</i>	<i>Art und Ort</i>	<i>Prüfung</i>	<i>abgelegt am</i>	<i>Note</i>
04.64-09.67	Grundschule/Neue Volksschule Ffm.-Sossenheim			
09.67-02.75	Gymnasium/Leibnizschule Ffm.-Höchst			
02.75-12.75	Gymnasium/Oberstufengymnasium im Bildung- und Kulturzentrum Ffm.-Höchst	Abitur	19.12.75	1.0
04.76-09.76 und 10.77-04.82	Hochschule/Universität Frankfurt: Studium Physik	Vordiplom Diplom	07.11.78 21.12.81	1 1
seit 10.79	Hochschule/Universität Frankfurt: Doppelstudium Betriebswirtschaftslehre	Vordiplom	05.04.84	2
seit 04.82	Hochschule/Universität Frankfurt: Promotion Physik	Promotion	05.07.88	1

Wehrdienst

<i>Zeit</i>	<i>Ort</i>	<i>Einheit</i>
10.76 - 12.76	Gießen	Raketenartillerie
01.77 - 12.77	Schwalmstadt	Raketenartillerie

Seitherige Beschäftigungen

<i>Zeit</i>	<i>Arbeitgeber</i>	<i>Art der Beschäftigung</i>
01.76 - 03.76	Hoechst AG	Praktikant Abt. Angewandte Physik
03.79 - 04.79 und 08.79 - 10.79	AEG - Telefunken	Werkstudent Forschungsinstitut Abt. Festkörpertech- nologie/Halbleiter
04.79 - 12.81	Universität Ffm.	studentische Hilfskraft im Physikalischen Praktikum
01.82 - 12.84	Universität Ffm.	wissenschaftliche Hilfskraft im Physikalischen Praktikum
seit 01.85	Universität Ffm.	wissenschaftlicher Angestellter im Physikalischen Institut



Michael Herrmann

